

材料分析测试技术

主　编　齐海群

- 全面提升正确选择测试方法的能力
- 全面提升优化处理测试结果的能力
- 全面提升综合分析的能力







21世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

材料分析测试技术

主　编　齐海群
副主编　杨　闯　王丽丽
参　编　徐建平　杨慧敏
主　审　郝晨生



内 容 简 介

本书是根据本科应用型人才培养的教学需要编写而成，内容简洁明了并注重实用性。本书以分析测试技术的能力培养为主线，重点介绍了X射线衍射分析测试方法和电子显微分析测试方法在物相分析、点阵常数测定、晶体结构和表面形貌分析等方面的实验方法和应用实例。另外，本书还简要介绍了热分析、能谱分析等常用分析测试手段。

本书可作为普通高等工科院校和高职高专的分析测试技术教材，也可作为相关专业人员了解材料分析测试方法的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料分析测试技术/齐海群主编．—北京：北京大学出版社，2011.10
(21世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材)
ISBN 978-7-301-19533-8

Ⅰ．①材… Ⅱ．①齐… Ⅲ．①金属材料—X射线衍射分析—高等学校—教材②金属材料—电子显微镜分析—高等学校—教材 Ⅳ．①TG115.23②TG115.21

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第192340号

书　　　名：材料分析测试技术
著作责任者：齐海群　主编
策 划 编 辑：童君鑫
责 任 编 辑：周　瑞
标 准 书 号：ISBN 978-7-301-19533-8/TG·0025
出　版　者：北京大学出版社
地　　　址：北京市海淀区成府路205号　100871
网　　　址：http://www.pup.cn　http://www.pup6.cn
电　　　话：邮购部62752015　发行部62750672　编辑部62750667　出版部62754962
电 子 邮 箱：pup_6@163.com
印　刷　者：三河市富华印装厂
发　行　者：北京大学出版社
经　销　者：新华书店
787毫米×1092毫米　16开本　13.25印张　297千字
2011年10月第1版　2011年10月第1次印刷
定　　　价：28.00元

前　　言

材料分析测试技术被广泛应用于材料、化学和化工等诸多领域，在材料组成、结构、表面和界面分析等方面的研究上具有极其重要的作用，已成为不可或缺的分析研究手段和必备的专业基础知识。本书按照“卓越工程师教育培养计划”的要求，面向本科应用型人才的培养，结合编者多年教学实践编写而成。

本书内容的组织力图使学生通过本门课程的学习，初步了解材料的各种现代分析方法；重点掌握 X 射线衍射分析和电子显微分析测试技术的基本知识、基本技能和必要的理论基础，从而使学生通过本课程的学习具备以下能力。

（1）能够正确选择材料的分析测试方法；

（2）能够处理和分析一般的测试结果；

（3）具备专业从事材料分析测试工作的基础。

黑龙江工程学院作为一所特色鲜明的应用型本科院校和教育部首批的“卓越工程师培养计划”试点学校，多年来积极探索工程应用型本科教育的新途径，业已开拓新型本科院校发展的新局面。经过多年教学实践表明，尽管有关材料分析测试技术的参考书籍琳琅满目、种类繁多，但缺少适用于应用型人才培养特色教育的材料分析测试技术教材。为了适应应用型本科院校的办学特色和教学需要，编者参阅了国内外有关材料分析测试技术的经典书籍、文献资料，并结合多年的教学和科研经验，编写了本书。本书较为详细地介绍了 X 射线衍射分析和电子显微分析的基本原理、实验方法和应用实例，并用大量的谱图、数据和典型示例阐明了 X 射线衍射物相分析、点阵常数的精确测定以及电子显微分析组织结构、原位动态分析等材料分析测试的操作过程、数据处理方法和谱图的解析，力争达到学以致用的目的。

本书简明扼要地介绍了热分析、能谱分析、质谱分析、电子探针显微分析等国内外常用材料分析测试技术的工作原理、应用范围和研究目的。本书对相关理论仅作了一般的论述，重点对其应用特点、图谱分析进行了详细的讲解，并在每一章之后提供了适量的思考题，以便使学生和读者对所学知识进行巩固、加深和吸收。

本书共 10 章，由黑龙江工程学院和东北林业大学联合编写。其中，第 1、4 章由杨慧敏编写；第 2、3 章由王丽丽编写；第 5、6 章由杨闯编写；第 7、8 章由徐建平编写；第 9、10 由齐海群编写。全书由齐海群统稿定稿，并由郝晨生审阅。本书在出版过程中得到了黑龙江工程学院教务处和北京大学出版社的鼎力支持，在此致以真诚的感谢！

由于作者水平所限，书中难免有不妥之处，敬请读者批评指正。

编　者

2011 年 07 月于黑龙江工程学院

目　　录

绪　　论

本书的编写立足于应用型工程技术人才的培养，主要介绍材料的 X 射线衍射分析方法和电子显微分析方法。下面先对本书的结构做个简单的介绍。

1．材料的组织结构与性能

1）材料的组织结构

组织是指各种晶粒的组合特征，包括晶粒的相对量、尺寸大小、形状及分布特征等。组织分为单相组织和多相组织，对多相组织来讲，组织是指材料中两相或者多相的体积分数为多少、各个相的尺寸、形状及分布特征如何。

所谓结构，是指材料系统内各组成单元之间的相互联系和相互作用方式。材料的结构从存在形式来讲，无非是晶体结构、非晶体结构、孔结构及它们不同形式且错综复杂的组合；而从尺度上来讲，又分为微观结构、亚微观结构、显微结构和宏观结构等。

微观结构是指高分辨电子显微镜所能分辨的结构范围，结构组成单元主要是原子、分子、离子或原子团等质点。所谓微观结构就是这些质点在相互作用力下的聚集状态、排列形式(也称为原子级结构或分子级结构)，如结晶物质的单胞、晶格特征，硅酸盐中 Si－O 四面体所组成的格架、空穴、氧离子配位等。

亚微观结构是指在普通电子显微镜(透射电子显微镜和扫描电子显微镜)下所能分辨的结构范围，结构组成单元是微晶粒、胶粒等粒子。这里的结构主要是单个粒子形状、大小和分布，如晶体的构造缺陷、界面结构等。

显微结构是指在光学显微镜下分辨出的结构范围，结构组成单元是该尺度范围的各个相，结构是在这个尺寸范围内试样中所含相的种类、数量、颗粒的形貌及其相互之间的关系。

宏观结构是指用人眼或通常小于 30 倍的放大镜可分辨的结构范围，结构组成单元是相、颗粒，结构包括材料中的大孔隙、裂纹、不同材料的组合与复合方式或形式、各组成材料的分布等。

2）材料的组织结构与性能关系

以往在应用领域，特别是在工业生产中，人们总是不太注意材料的结构，而将重点放在了解材料成分对性能的影响上。实际上这是不全面的看法，往往会使材料研究工作走上弯路。材料化学成分一定时，可以通过不同的改性工艺方法改变材料的组织结构，而导致材料在力学性能上有较大的差异。例如同一成分的材料，当它经不同工艺处理后得到不同的组织结构时，性能可以有明显的差别，这就是所谓的材料结构敏感性。

结构决定性能是自然界永恒的规律。通过不断的实践，人们现在已经认识到，材料的性能是由其内部的微观组织结构所决定的，材料的所有性能都是其组织结构在一定外界因素(载荷性质、应力状态、工作温度和环境介质)作用下的综合反映。材料的组织结构是其力学性能的内部依据，而性能则是具有一定组织结构的外部表现。

3）材料的结构与性能表征

材料结构与性能的表征包括了材料成分、微观结构和性能的测试与表征。上节表述材料的性能是由其结构决定的，描述或鉴定材料的结构涉及它的化学成分、组成相的结构及其缺陷的组态、组成相的形貌、大小和分布以及各组成相之间的取向关系和界面状态。所有这些特征都对材料的性能有着重要的影响。材料结构与性能表征的研究水平对新材料的研究、发展和应用具有重要的作用，因此，材料结构与性能的表征在材料研究中占据了十分重要的地位。

随着科学技术的进步，用于材料微观结构和化学成分分析的实验方法和检测手段不断丰富，新型分析仪器设备层出不穷，这为材料的分析测试工作提供了保障。开展材料的研究工作必须要掌握这些分析测试方法，其中用于材料微观结构和化学成分分析的实验方法主要有衍射法、显微法、谱学法等。衍射法主要包括 X 射线衍射、电子衍射、中子衍射等；显微法主要包括光学显微、透射电子显微、扫描电子显微、扫描隧道显微、原子力显微、场离子显微等；谱学法主要有电子探针、俄歇电子能谱、光电子能谱、光谱等，不同的实验方法和仪器可以获得不同方面的结构和成分信息。

2. 材料分析测试技术

1）分析测试技术的应用

我们认识了材料的组织结构与性能的关系，则可以知道材料成分影响材料组织结构，进而决定性能。所以通过不同分析测试技术了解材料成分及组织结构从而可以控制其显微组成的形成，形成预期的组织结构，达到能够满意的性能。

材料成分和微观结构分析可以分为三个层次：化学成分分析、晶体结构分析和显微结构分析。

化学成分是影响材料性能的最基本因素。材料性能不仅受主要化学成分的影响，而且在许多情况下还与少量杂质元素的种类、浓度和分布情况等有很大的关系。研究少量杂质元素在材料组成中的聚散特性、存在状态，不仅可以研究杂质的作用机理，而且还可利用少量杂质元素改善材料性能。分析材料平均化学成分的常规方法有湿化学法和光谱分析法等。在大多数情况下，我们不仅要检测材料中元素的种类和浓度，而且还要确定元素的存在状态和分布特征，这就需要更先进的分析方法，如 X 射线荧光光谱、电子探针、光电子能谱和俄歇电子能谱等，利用这些方法可以得到元素的种类、浓度、价态和分布特征。

在化学成分相同的情况下，晶体结构不同或局部点阵常数的改变同样会引起材料性能的变化。晶体结构、点阵常数的测定可采用 X 射线衍射和电子衍射等方法进行分析。

材料的显微结构受到材料的化学成分、晶体结构及工艺过程等因素的影响，它与材料的性能有着密切的关系。从某种意义上说，材料的显微结构特征对材料性能有决定性的影响。传统的观察材料显微结构的工具是光学显微镜。它能直观地反映材料样品的组织形态。但由于其分辨本领低（约 200nm）和放大倍率低（约 1000 倍），因此只能观察到 100nm 尺寸级别的组织结构，而对于更小的组织形态与单元（如位错，原子排列等）则无能为力。同时由于光学显微镜只能观察表面形态而不能观察材料内部的组织结构，更不能对所观察的显微组织进行同位微区成分分析，而目前材料研究中的微观组织结构分析已深入到原子的尺度，因此光学显微镜已远远满足不了当前材料研究的需要。现代材料的显微结构要通过显微术来研究，显微术主要包括光学显微、透射电子显微、扫描电子显微、扫描隧道显

微、原子力显微、场离子显微等。此外，还可以通过热分析技术来研究材料的物理变化或化学变化过程，从中获得材料微结构变化的重要信息。

每种分析方法或检测技术都针对特定的研究内容，并有一定的适用范围和局限性。因此，在材料的分析测试过程中必须根据具体问题的研究内容和研究目的来选择合适的方法和手段，必要时要采用多种手段进行综合分析来确定影响材料性能的各种因素。在此基础上才有可能采取相应的措施来改善材料的性能。

2）材料分析测试技术分类

基于电磁辐射及运动粒子束与物质相互作用的各种性质建立的各种分析方法已成为材料现代分析方法的重要组成部分，材料分析测试技术大体可分为光谱分析、电子能谱分析、衍射分析与电子显微分析等四大类方法。此外，基于其他物理性质或电化学性质与材料的特征关系建立的色谱分析、质谱分析、电化学分析及热分析等方法也是材料现代分析的重要方法。本书只介绍金属材料常用的分析测试技术。

尽管不同方法的分析原理（检测信号及其与材料的特征关系）不同及具体的检测操作过程和相应的检测分析仪器不同，但各种方法的分析、检测过程均可大体分为信号发生、信号检测、信号处理及信号读出等步骤。相应的分析仪器则由信号发生器、检测器、信号处理器与读出装置等部分组成。信号发生器使样品产生原始分析信号，检测器则将原始分析信号转换为更易于测量的信号（如光电管将光信号转换为电信号）并加以检测，被检测信号经信号处理器放大、运算、比较后，由读出装置转变为可读出的信号被记录或显示出来，依据检测信号与材料的特征关系，分析、处理读出信号，即可实现材料分析的目的。

3．本课程内容及要求

1）本课程的内容

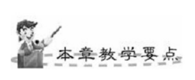
本课程主要讲授X射线衍射分析的基本原理、实验方法及在材料分析中的应用。了解透射电镜的结构及应用，掌握透射电镜成像原理，简单了解电子衍射方法，能够进行薄膜样品制备，熟悉透射电镜分析方法。了解扫描电镜的结构及应用，掌握扫描电镜成像原理，了解扫描电镜的主要性能，样品制备方法，熟悉扫描电镜分析方法，尤其是扫描电镜断口分析。了解电子探针分析方法及微区成分分析技术和热分析方法及应用。

2）本课程的要求

本课程是以检验分析材料为主要目的的一门测试技术课程。学生学习本课程后要求掌握基本原理、了解常用的实验方法，具备日后通过自学掌握材料分析新方法、新技术的能力。在实际工作中能正确地选用本课程中介绍的实验方法，具备从事材料分析测试工作的初步基础，能与专门从事X射线与电子显微分析工作的人员共同制定试验方案与分析试验结果，并为毕业后从事分析测试领域的相关工作提供理论和技术支持，提高综合素质和专业技能。

第 1 章

X 射线的性质



知识要点	掌握程度	相关知识
X 射线的本质	明确 X 射线的波长范围； 了解 X 射线的波粒二象性。	硬 X 射线；软 X 射线； 波粒二象性。
X 射线的产生及 X 射线谱	了解 X 射线的产生原理； 掌握 X 射线谱的分类。	连续 X 射线谱； 特征(标识)X 射线谱。
X 射线与物质的相互作用	了解 X 射线与物质的相互作用机理和散射原理。	吸收系数和真吸收； 相干散射和不相干散射；
X 射线源及试验方法	了解 X 射线源的构造； 熟悉 X 射线源的分类； 熟悉 X 射线衍射的试验方法。	X 射线管； 照相法和衍射仪法。

导入案例

自X射线诞生之日起，就被应用于一般医疗和工业领域。但是，随着科技的发展和科学研究的不断深入，对X射线的强度要求也逐渐提高。我国在该方面也取得了骄人的成绩，上海光源(图1.0)是一台高性能的中能第三代同步辐射光源，它的英文全名为Shanghai Synchrotron Radiation Facility，简称SSRF。它是我国迄今为止最大的科学装置和科学平台，在科学界和工业界有着广泛的应用价值，每天能容纳数百名来自全国或全世界不同学科、不同领域的科学家和工程师在这里进行基础研究和技术开发。上海光源电子束能量为3.5GeV，仅次于日本的Spring-8(8GeV)、美国的APS(7GeV)和欧洲共同体的ESRF(6GeV)，居世界第四，性能超过同能区现有的第三代同步辐射光源，是目前世界上正在建造或设计中的性能最好的中能光源之一。上海光源包括一台100MeV的电子直线加速器、一台能在0.5秒内把电子束从100MeV加速到3.5GeV全能量的增强器和一台3.5GeV的高性能电子储存环，以及首批建成的7+1条光束线站。上海光源储存环平均流强300mA，最小发射度4纳米弧度，束流寿命大于10小时。配以先进的插入件后，可在用户需求最集中的光子能区(0.1～40keV)产生高通量、高耀度的同步辐射光，光子亮度大于1019。储存环共有40块弯转二极磁铁、16个6.5米的标准直线节和4个12米的超长直线节，具有安装26条插入件光束线、36条弯铁光束线和若干条红外光束线等共60多条光束线的能力，它可同时为近百个实验站供光。首批建造的5条基于插入件的光束线站，分别是生物大分子晶体学线站、XAFS线站、硬X射线微聚焦及应用线站、X射线成像与生物医学应用线站、软X射线扫描显微线站；两条基于弯转磁铁的光束线站分别是高分辨衍射线站和X射线散射线站。此外，还将建造一个基于软X射线光束线的X射线干涉光刻分支线站。上海光源具有几十条可向用户开放的光束线和上百个科学实验站，它们将为我国的材料科学、生命科学、环境科学、信息科学、凝聚态物理、原子分子物理、团簇物理、化学、医学、药学、地质学等多学科的前沿基础研究，以及微电子、医药、石油、化工、生物工程、医疗诊断和微加工等高技术的开发应用，提供不可替代的先进实验平台。



图1.0 上海光源

X射线是德国物理学家威廉·康拉德·伦琴(Wilhelm Conrad Röntgen)于1895年在研究阴极射线管时偶然发现的。当时，他发现凳子上镀有氰亚铂酸钡的硬纸板发出荧光。通过分析，伦琴认为这可能是存在一种不同于可见光的射线，而且可能是由于真空管加入高电压时引起的。该射线不仅可以穿透黑纸和木块，而且还可以透过人的骨骼。但是，由于当时对这种射线的本质和特性的了解还是一个“未知数”，故将其称之为X射线，后人也称其为伦琴射线。从1895年到1897年，通过不懈的努力和潜心研究伦琴掌握了X射线的产生、传播和穿透力等大部分特性。凭借这一伟大的发现，伦琴于1901年成为了世界

上第一位诺贝尔奖获得者。X射线发现仅半年就被医务界用来进行骨折诊断和定位，随后又用于检查铸件中的缺陷等。这些实践应用的发展使得人们在对X射线性质还不十分了解的时候就创造了X射线透视技术。到1912年，X射线的诸多性质已经被探明时，德国物理学家劳埃(M. V. Laue)第一次发现了X射线在晶体上的衍射，并且证明了X射线是光的一种，具有波动性；同时又证实了晶体结构的周期性。X射线为研究物质结构提供了空前的有力武器，此后研究物质微观结构的新方法不断涌现。X射线的发现和应用使人们对晶体的认识从光学显微镜的微米数量级深入到了纳米数量级，从而对金属的特性有了更加接近本质的认识。本章将对X射线的本质、产生和与物质相互作用时的基本特性进行详细的介绍。

1.1 X射线的本质

X射线的本质与可见光、红外线、紫外线及宇宙射线完全相同，均属于电磁波或电磁辐射，同时具有波动性和粒子性的特征。X射线的波长较可见光短，大约与晶体的晶格常数为同一数量级，在10^{-8}cm左右。X射线波长的单位以前常用埃(Å)来表示，按照现行国际标准纳米(nm)为其法定单位(1nm＝10^{-9}m＝10Å)。另外，还有一种用晶体学单位的相对表示方法叫做X单位或kX单位，即1kX＝1000X＝方解石($CaCO_3$)的(211)晶面间距/3.02945。随着测试精度的进步，这一数值也在不断变化，现在认为1kX＝(1.002056±0.000005)Å。

常见的各种电磁波的波长和频率如图1.1所示。用于晶体结构分析的X射线波长一般

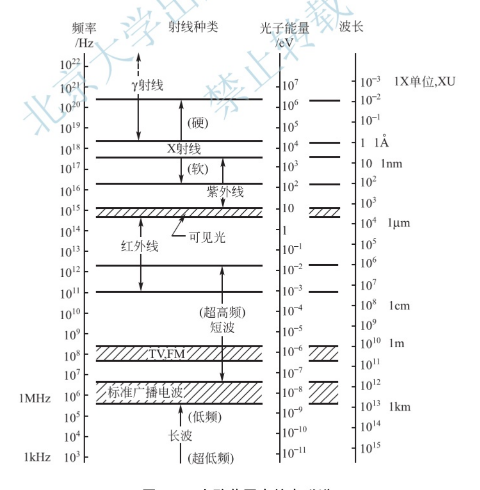


图1.1 大致范围内的电磁谱

为0.25～0.05nm，由于其波长较短且穿透力强，习惯上称之为“硬X线”，金属部件的无损探伤希望用更短的波长，通常为0.1～0.005nm。而用于医学透视上的X射线的波长则很长，称之为“软X射线”。

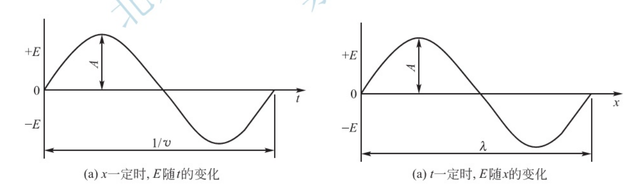
X射线的波动性主要表现为以一定的频率和波长在空间传播；其粒子性则主要表现为它是由大量的不连续粒子流构成的，这些粒子流称为“光子”。X射线以光子的形式辐射和吸收时具有质量、能量和动量。描述X射线的波动性的参量频率ν、波长λ与描述粒子性的参量能量ε、动量p之间的关系为

$$\varepsilon=h\nu=\frac{hc}{\lambda} \tag{1-1}$$

$$p=\frac{h}{\lambda} \tag{1-2}$$

式中，h为普朗克常数，$h=6.625\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$；$c$为X射线的速度，$c=2.998\times10^{8}\mathrm{m/s}$。

X射线的波长较可见光短得多，所以能量和动量很大，具有很强的穿透能力。电磁波是一种横波，当“单色”X射线(即波长一定的X射线)沿x方向传播时，同时具有电场矢量$\boldsymbol{E}$和磁场矢量$\boldsymbol{H}$，这两个矢量总以相同的周相在两个相互垂直的平面内(即y、z方向)作周期振动，且与x方向相垂直，其传播速度等于光速。在X射线分析中我们记录的是电场强度矢量$\boldsymbol{E}$引起的物理效应，因此以后我们只讨论电场强度矢量$\boldsymbol{E}$的变化，不再提及磁场强度矢量$\boldsymbol{H}$。电场矢量$\boldsymbol{E}$随X射线传播时间或传播距离的变化呈周期性波动，波振幅为A，如图1.2所示。X射线的强度用波动性的观点描述可以认为是单位时间内通过垂直于传播方向的单位截面上的能量的大小，强度与波振幅A的平方成正比(即$I\propto A^{2}$)。X射线的强度用粒子性描述为单位时间内通过单位截面的光量子数目，X射线绝对强度的单位为$\mathrm{J/(m^{2}\cdot s)}$。然而，由于X射线的绝对强度难以测定，通常使用相对值，如感光底片的相对黑度、探测器(技术管)的计数等。



(a) x一定时，E随t的变化　(a) t一定时，E随x的变化

图1.2　电场矢量$\boldsymbol{E}$随时间t和x改变的变化曲线

波粒二象性是X射线的客观属性，但是在一定条件下可能只有某一方面的属性表现得较为明显，条件变化后可能又使得另一特性变得明显。X射线的波动性反映在某一物质运动的连续性和在传播过程中发生的干涉、衍射等过程中；其粒子性特征则突出地表现在与物质相互作用和交换能量的时候。当X射线与物质原子或电子相互作用时，光子只能整个地被原子或电子吸收或散射。从原则上将，对同一辐射所具有的波动性与粒子性的描述既可以用时间和空间展开的数学形式来描述，也可以用统计学的方法确定在某时间和某位置粒子出现的概率。因此，我们必须同时接受波动和粒子两种模型。

1.2 X射线的产生及X射线谱

1.2.1 X射线的产生

可见光(热光源)的产生是由大量分子、原子在热激发下向外辐射电磁波的结果。而X射线则是由高速运动着的带电(或不带电)粒子与某种物质相撞击后突然减速且与该物质中的内层电子相互作用而产生的。X射线主要是通过X射线管或同步加速辐射器中的某种方法来获得的。实验室中的X射线主要是来自于X射线管，而同步加速辐射则是需要大规模的加速器来获得高能辐射。图1.3所示的是通过高能热电子轰击金属靶来产生X射线。一般来说，用于X射线管的金属靶主要为铜和钼，它们分别能产生1.54Å和0.71Å的强X射线。在产生X射线的装置中，在金属靶和灯丝之间加一个30～50kV的偏压，使热电子从灯丝射出后以一个较高的速度在真空环境中轰击金属靶。尽管热电子的动能转换使得X射线产生，但是在金属靶中热能的损失使这个能量的转换效率很低(大约为0.1%)。这就意味着金属靶必须用水冷却以防止其温度过高而融化。所产生的X射线中包含两种类型的波谱，即连续X射线谱和标识X射线谱(也称为特征X射线谱)。

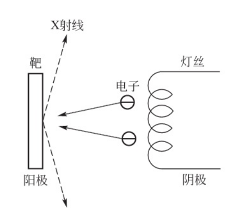


图1.3 高能热电子轰击金属靶产生的X射线

1.2.2 X射线谱

1. 连续X射线谱

如果对X射线管施加不同的电压，再用适当的方法去测量由X射线管发出的X射线的波长和强度就会得到X射线强度与波长之间的关系曲线，我们将其称之为X射线谱。图1.4为Mo阳极X射线管在不同管压下的X射线谱，可以看出，在管压很低，小于20kV时的曲线是连续变化的，故称这种X射线谱为连续X射线谱。随着管压增高，X射线强度增高，连续谱峰值所对应的波长向短波端移动。在各种管压下的连续谱都存在一个最短的波长值λ_0，称其为短波限。通常，其峰值位置大约在$1.5\lambda_0$处。我们把这种具有连续谱的X射线叫做多色X射线、连续X射线或白色X射线。

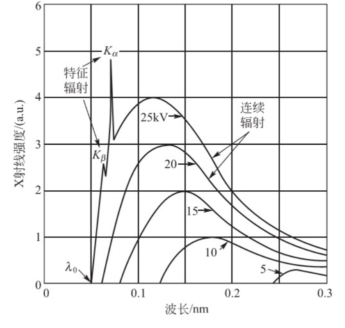


图1.4 Mo阳极的连续X射线谱

连续X射线的产生主要有两种解释。按照经典电动力学概念一个高速运动着的

电子到达靶面上时，因突然减速产生很大的负加速度，这种负加速度一定会引起周围电磁场的急剧变化，产生电磁波。按照量子理论的观点，当能量为 eU 的电子与靶的原子整体碰撞时，电子失去自己的能量，其中一部分以光子的形式辐射出去，而每碰撞一次产生一个能量为 $h\nu$ 的光子(h 为普朗克常数，ν 为所产生的光子流的波动频率)，这种辐射称之为韧致辐射。产生连续谱主要是由于以下原因：假设管电流为 10mA，那么每秒到达阳极靶上的电子数可达 6.25×10^{16} 个，如此之多的电子数到达靶上的时间和条件不会相同，并且绝大多数到达靶上的电子要经过多次碰撞，逐步把能量释放到零。同时，产生一系列能量为 $h\nu_i$ 的光子序列，即形成连续谱。在数目庞大的电子群中总会有极少数的电子在一次碰撞中将全部能量一次性转化为一个光量子，这个光量子便具有最高能量和最短的波长 λ_0。一般情况下，光子的能量只能小于或等于电子的能量，它的极限情况为

$$eU=h\nu_{\max}=\frac{hc}{\lambda_0} \tag{1-3}$$

式中，e 为电子电荷，$e=1.602\times10^{19}$C；U 为电子通过两极时的电压降(kV)；h 为普朗克常数，$h=6.625\times10^{-34}$J·s；ν 为 X 射线频率(s^{-1})；c 为光在真空中的传播速度，$c=2.998\times10^{8}$m/s；λ_0 为短波限(nm)。

如果 U 和 λ 分别以 kV 和 mm 为单位，将其余常数的数值代入式(1-3)中则有

$$\lambda_0=\frac{1.24}{U} \tag{1-4}$$

式(1-4)说明，连续谱短波限只与管电压有关，当固定管电压，增加管电流或改变靶时 λ_0 不变。当增加管电压时，电子动能增加，电子与靶的碰撞次数和辐射出来的 X 射线光量子的能量够增高，这就解释了图 1.4 中的连续谱图形变化规律：随着管电压的增高，连续谱各波长的强度都相应增高，各曲线对应的最大值和短波限 λ_0 都向短波方向移动。

X 射线强度是指垂直于 X 射线传播方向的单位面积上在单位时间内光量子数目的能量总和，其意义是 X 射线的强度 I 是由光子的能量 $h\nu$ 和光子的数目 n 两个因素决定的，即 $I=nh\nu$。正因如此，连续 X 射线谱中的最大值并不在光子能量最大的 λ_0 处，而是在大约 $1.5\lambda_0$ 的地方。连续谱强度分布曲线下所包围的面积与在一定条件下单位时间发射的连续 X 射线总强度成正比。实验表明：连续 X 射线总强度 $I_{连}$ 与管电流 i、管电压 U 和阳极靶的原子序数 Z 之间有下述经验公式，即

$$I_{连}=\alpha iZU^{mi} \tag{1-5}$$

式中，α 为常数，$\alpha\approx(1.1\sim1.4)\times10^{-9}$；$mi$ 为常数，$mi\approx2$。

根据式(1-5)可以得到 X 射线管发射连续 X 射线的效率为

$$\eta=\frac{连续\text{X}射线总强度}{\text{X}射线管功率}=\frac{\alpha iZU^2}{iU}=\alpha ZU \tag{1-6}$$

当用钨阳极($Z=74$)，管电压为 100kV 时，$\eta\approx1\%$，可见效率是很低的。电子能量的 99% 左右在与阳极靶轰击的过程中转变为热量而损失掉了。为提高 X 射线管发射连续 X 射线的效率就要选用重金属靶并施以高电压。例如，为获得较强的连续辐射，实验时经常选用钨靶 X 射线管，在 60kV～80kV 管电压下工作就是这个道理。

2. 特征(标识)X射线谱

在Mo阳极连续X射线谱(见图1.4)上，当电压继续升高且大于某一临界值时突然在连续谱的某个波长处(0.063nm和0.071nm)出现强度峰，峰窄且尖锐。将35kV的谱线放大就得到了图1.5。当改变管电流和管电压时，这些谱线只改变强度而峰的位置所对应的波长是不变的，也就是说，波长只与靶的材料(即靶材的原子序数)有关，与电压无关。原子序数越大，其特征谱波长越短，管电压和管电流的提高仅增强其强度。这种强度峰的波长反映了物质原子序数的特征，因此称其为特征X射线。由特征X射线构成的X射线谱叫做特征X射线谱，而产生特征X射线的最低电压叫做激发电压。

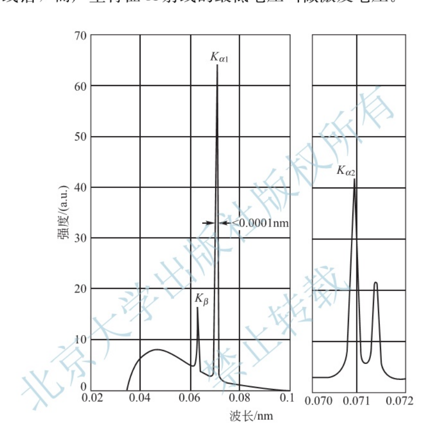


图1.5 特征X射线谱(右图为将其横轴放大后的K_α双重线)

特征X射线谱产生的机理与连续X射线谱不同，其产生是与阳极靶物质的原子结构密切相关。图1.6为内层电子跃迁时辐射X射线的示意图，原子系统中的电子遵从泡利不相容原理不连续地分布在K、L、M、N等不同能级的壳层上，而且按照能量最低原理首先填充最靠近原子核的K壳层，再依次充填L、M、N等壳层。各个壳层的能量由里到外逐渐增加，即$\varepsilon_K<\varepsilon_L<\varepsilon_M$。当外来的高速粒子(电子或光子)的动能足够大时，可以将壳层中某个电子轰击出去或轰击到原子系统之外，或使这个电子填到未满的高能级上。这样就在原来的位置上出现空位，原子的系统能量因此而升高并处于激发态。这种激发态是不稳定的，势必自发地向低能态转化，使原子系统能量重新降低而趋于稳定。通常，这一转化是由较高能级上的电子向低能级上的空位跃迁的方式完

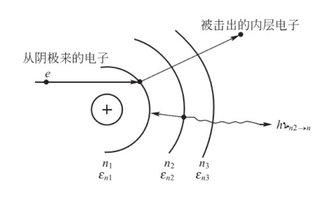


图1.6 内层电子跃迁辐射X射线的示意图

成的。例如，L 层电子跃迁到 K 层，此时能量降低为

$$\Delta\varepsilon_{KL}=\varepsilon_L-\varepsilon_K \qquad (1-7)$$

该能量以一个光量子的形式辐射出来变成光量子能量，即

$$\Delta\varepsilon_{KL}=h\nu=hc/\lambda \qquad (1-8)$$

对于原子序数为 Z 的物质来说，各个原子能级所具有的能量是固有的，因此 $\Delta\varepsilon_{KL}$ 是固有值。根据公式(1－8)可知，λ 也随之固定，这就是特征 X 射线波长为什么是一定值的原因。

但是，特征 X 射线产生的条件中为何还存在一个临界激发电压呢？假设由阴极射来的电子的动能为$\frac{1}{2}mv^2=eU$。阴极射来的电子欲轰击出靶材的原子内层电子，如 K 层电子，那么必须使其动能大于 K 层电子与原子核的结合能 E_K 或 K 层电子的逸出功 W_K，即 $eU\geqslant-E_K=W_K$。在临界条件下，有 $eU_K\geqslant-E_K=W_K$，这里 U_K 是阴极电子轰击出靶材原子 K 电子所需的临界激发电压。由于越靠近原子核的内层电子与核的结合能越大，因此，击出同一原子的 K、L、M 等不同壳层上的电子就需要不同的 U_K、U_L、U_M 等临界激发电压，越接近内层临界激发电压就越高。此外，阳极靶物质的原子序数越大，所需的临界激发电压值也越高。原子处于激发态后，外层电子便争相向内层跃迁。同时，辐射出特征 X 射线。我们把 K 层电子被击出的过程称为 K 系激发，而随之的电子跃迁所引起的辐射称为 K 系辐射。以此类推，把 L 层电子被击出的过程叫做 L 系激发，随之的电子跃迁所引起的辐射叫做 L 系辐射。按照电子跃迁时所跨越的能级数目的不同把同一辐射线系分成几类，对跨越 1、2、3 个及更多能级所引起的辐射分别表以 α、β、γ 等符号。电子由$L\rightarrow K$，$M\rightarrow K$ 跃迁(分别跨越 1、2 个能级)所引起的 K 系辐射定义为 K_α、K_β 谱线。同理，由 $M\rightarrow L$，$N\rightarrow L$ 电子跃迁将辐射出 L 系的 L_α、L_β 谱线。以此类推，还有 M 线系等。

为何 K_α 线比 K_β 线波长长且强度高呢？其原因主要是由于原子系统中不仅各个能级的能量不同，且各个能级间的能量差也不是均匀分布的。越靠近原子核的相邻能级间的能量差就越大。由于 $K-M$ 层上电子能量差大于 $K-L$ 层上的电子能量差，根据公式(1－8)可知，能量差与波长 λ 成反比，所以电子由 $M\rightarrow K$ 层跃迁时所产生的 K_β 射线的波长比 $L\rightarrow K$ 层跃迁产生的 K_α 射线的波长要短。另外，由图 1.5 可知，K_α 线要比 K_β 线的强度大 5 倍左右。这是由于电子由 $L\rightarrow K$ 层跃迁的几率比由 $M\rightarrow K$ 层跃迁的几率大 5 倍左右的缘故。由于同一壳层中还有精细结构，其能量差固定。因此，同一壳层的电子并不是处于同一能量状态，而是分属于若干个亚能级。如 L 层 8 个电子分属于 L_{I}、L_{II} 和 L_{III} 三个亚能级，M 层的 18 个电子分属于 5 个亚能级等。不同亚能级上电子跃迁会引起特征波长的微小差别。实验证明，K_α 是由 L_{III} 上的 4 个电子和 L_{II} 上的 3 个电子向 K 壳层跃迁时辐射出来的两根谱线(称为 $K_{\alpha1}$ 和 $K_{\alpha2}$ 双线)组成，如图 1.5 所示。另外，又由于 $L_{III}\rightarrow K$ 的跃迁几率较 $L_{II}\rightarrow K$ 的大一倍，因此组成 K_α 的两条线的强度比为 $I_{K\alpha1}:I_{K\alpha2}\approx2:1$。对于 W 靶而言，$K_{\alpha1}=0.0709\text{nm}$，$K_{\alpha2}=0.0714\text{nm}$。在通常情况下它们是分不开的，这时 K_α 线的波长取双线的波长的加权平均值，即 $\lambda_{K_\alpha}=\frac{2}{3}\lambda_{K_{\alpha1}}+\frac{1}{3}\lambda_{K_{\alpha2}}$，表 1－1 为几种元素的 K 系射线的波长。

表 1-1　几种常用 X 射线管及其相配用的滤波片各参数

阳极靶元素	原子序数 Z	K_α 波长 /nm	K_β 波长	滤波片				
			nm	材料	原子序数 Z	λ_K	厚度* /mm	$I/I_0(K_\alpha)$
Cr	24	0.22909	0.20848	V	23	0.22690	0.016	0.50
Fe	26	0.19373	0.17565	Mn	25	0.18694	0.016	0.46
Co	27	0.17902	0.16207	Fe	26	0.17429	0.018	0.44
Ni	28	0.16591	0.15001	Co	27	0.16072	0.013	0.53
Cu	29	0.15418	0.13922	Ni	28	0.14869	0.021	0.40
Mo	42	0.07107	0.06323	Zn	40	0.06888	0.108	0.31
Ag	47	0.05609	0.04970	Rh	45	0.05338	0.079	0.29

* 滤波后 K_β/K_α 的强度比为 1//600

特征 X 射线谱的频率或波长只取决于阳极靶物质的原子能级结构，而与其他外界因素无关。莫塞莱(H. G. J Moseley)于 1914 年发现了这一规律并给出了它们之间的关系式如下：

$$\sqrt{\nu}=K(Z-\sigma) \tag{1-9}$$

式中，K 为与靶材物质主量子数有关的常数；σ 为屏蔽尝试，与一电子所在的壳层位置有关。

我们将公式(1-9)称为莫塞莱定律，该公式成为 X 射线荧光光谱分析和电子探针微区成分分析的理论基础。该分析思路是使未知物质发出特征 X 射线并经过已知晶体进行衍射，然后计算出波长 λ，再利用标准样品标定出 K 和 σ。从而根据公式(1-9)确定出未知物质的原子序数 Z。在 X 射线多晶体衍射中，主要是利用 K_α 线作辐射源，L 系或 M 系射线由于波长太长，容易被物质吸收所以不用。在利用 X 射线衍射原理分析时，X 射线的连续谱只能增加衍射花样的背底，不利于衍射花样分析。因此，总希望特征谱线的强度与连续谱线的强度之比越大越好。通过大量的实验和计算表明，当工作电压为 K 系激发电压的(3～5)倍时 $I_{特}/I_{连}$ 的比值最大。

1.3　X 射线与物质的相互作用

X 射线在发现之初是以其不可见但有很强的穿透力而被应用于医疗和工程，然而在它与物质的相互作用被充分认识后，其价值得到更为深广的发挥。X 射线照射到物质上与物质相互作用是一个复杂的过程，图 1.7 是 X 射线与物质相互作用的示意图。从能量转换的观点宏观地看可归结为三个能量转换过程，即 E_1 -散射能量；E_2 -吸收能量，包括真吸收转换部分和光电效应、俄歇效应和正电子吸收等；E_3 -透过物质，继续沿原入射方向传播的能量，包括波长改变和不改变两部分。根据能量守恒定律 $E_1+E_2+E_3=E$，E 为光子能量、电子能量、原子能量和剩余能量的总和。

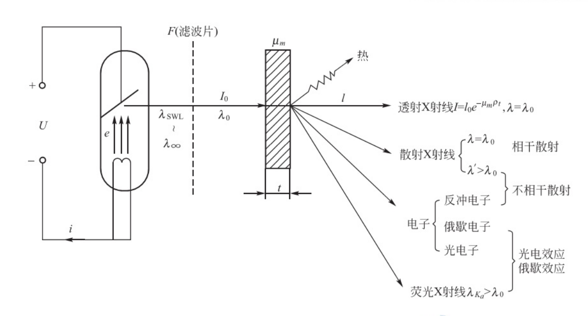


图 1.7　X 射线与物质的相互作用

1.3.1　X 射线的吸收

1. X 射线的吸收与吸收系数

X 射线照射到物体表面之后，有一部分要通过物质，一部分要被物质吸收。实验证明，强度为 I 的入射 X 射线在均匀的物质内部通过时，强度的衰减率与在物质内通过的距离 x 成比例，即

$$-\mathrm{d}I/I=\mu_l\,\mathrm{d}x \tag{1-10}$$

式中，μ_l 为线吸收系数，其意义是在 X 射线的传播方向上单位长度上的 X 射线强度的衰减程度，其单位为 cm^{-1}，线吸收系数与物质的种类、密度和 X 射线的波长有关。当强度为 I_0 的入射 X 射线经过厚度为 t 的均匀物质后，在原入射方向上保持原波长，通过对 0～t 取积分，变形整理得到其强度衰减为 I，即

$$I=I_0e^{-\mu_l t}\text{或}\frac{I}{I_0}=e^{-\mu_l t} \tag{1-11}$$

式中，$\frac{I}{I_0}$称为透射系数。为了表达物质本质的吸收特性，提出了质量吸收系数 μ_m 的概念，即 $\mu_m=\mu_l/\rho$，其中 ρ 是吸收体的密度，$\mathrm{g/cm^3}$。将其代入公式(1-11)可得

$$\frac{I}{I_0}=e^{-\mu_m\rho t}=e^{-\mu_m m} \tag{1-12}$$

其中，$m=\rho t$ 是单位面积厚度为 t 的体积重的物质量。质量吸收系数 μ_m 的物理意义为 X 射线通过单位面积上单位质量物质后强度的相对衰减量。如果吸收体是多元素的混合物、固溶体或化合物时，其质量吸收系数只决定于各组元的 μ_{mi} 及其质量分数 ω_i，即

$$\mu_m=\sum_{i=1}^{n}\mu_{mi}\omega_i \tag{1-13}$$

式中，n 为吸收体中的组元数。元素的质量吸收系数决定于其原子序数 Z 和入射的 X 射线波长 λ，其关系的经验公式如下：

$$\mu_m=K\lambda^3z^3 \tag{1-14}$$

式中，K 是常数。由公式(1-14)可知，元素的原子序数越大，对 X 射线的吸收越强；X



射线的波长越短，对物质的穿透能力越大。图 1.8 为在 z 一定的条件下，质量吸收系数随入射波长变化的示意图。随着入射波长的减小，μ_m 并非单调的降低，而是在某些特定波长位置上突然升高，我们将此波长称为该物质的吸收限(或吸收阶)λ_K、λ_L……等。这种吸收系数曲线表明了物质的吸收特性，称为吸收谱，吸收谱的存在暴露了吸收的本质。理论和实验都证明，吸收限的出现是由于具有足够短的波长的入射线使被照物质电离产生光电子，同时激发其特征谱发射，致使吸收系数陡增，称为真吸收(属于光电效应)。所激发的被照物质的特征谱称荧光 X 射线或二次特征 X 射线。它们射向四面八方且没有一定的方向。荧光 X 射线在衍射分析中构成衍射谱背底的一部分，是要尽量避免的。但是它的波长是被照物质的标志，因而成为荧光化学分析的基础。虽然吸收谱已非衍射的范畴，但它在非晶材料结构研究上有特殊的应用。

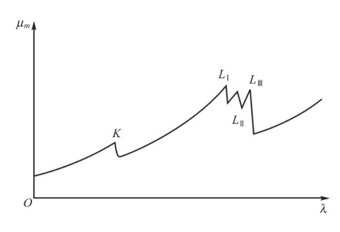
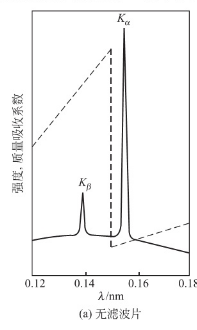


图 1.8　质量吸收系数随入射波长的变化(吸收谱)

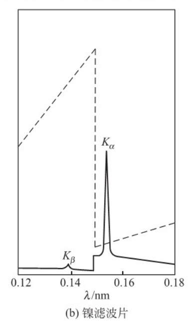
2. 吸收限的应用

1) 滤波片的选择

在 X 射线衍射分析中，大多数情况下都希望利用接近于“单色”即波长较单一的 X 射线。然而，K 系特征谱线包括 K_α 和 K_β 两条谱线，它们会在晶体中同时发生衍射产生出两套衍射花样，使分析工作受到干扰。因此，总希望从 K_α 和 K_β 两条谱线中滤掉一条，得到“单色”的入射 X 射线。质量吸收系数为 μ_m、吸收限为 λ_K 的物质，可以强烈地吸收 $\lambda \leqslant \lambda_K$ 这些波长的入射 X 射线，而对于 $\lambda > \lambda_K$ 的 X 射线吸收很少，这一特性可以给我们提供一个有效的手段。可以选择 λ_K 刚好位于辐射源的 K_α 和 K_β 之间并尽最靠近 K_α 的金属薄片作为滤波片，放在 X 射线源与试样之间。这时滤波片对 K_β 射线产生强烈的吸收，而对 K_α 吸收很少，通过这样滤波的 X 射线几乎只剩下 K_α 辐射了，如图 1.9 所示。



(a) 无滤波片



(b) 镍滤波片

图 1.9　铜辐射在通过镍滤波片以前和以后的强度比较(虚线为镍的质量吸收系数)

滤波片的厚度对滤波质量也有影响。滤波片太厚，对 K_α 的吸收也增加，对实验不利。实验表明，当 K_α 线的强度被吸收到原来的一半时，K_β/K_α 将由滤波前的1/5提高为1/500左右，这可以满足一般衍射工作的需要。在选定了滤波片材料后其厚度可利用公式(1-11)计算得到，常用滤波片数据列于表1-1。

滤波片材料是根据靶元素确定的。由表1-1的数据可总结出下列规律，假设靶物质原子序数为 $Z_{靶}$，所选滤波片物质原子序数为 $Z_{片}$，则当靶固定以后应满足：当 $Z_{靶}<40$ 时，则 $Z_{片}=Z_{靶}-1$；当 $Z_{靶}\geqslant 40$ 时，则 $Z_{片}=Z_{靶}-2$。

2）阳极靶的选择

在 K 射线衍射实验中，若人射X射线在试样上产生荧光X射线，则只增加衍射花样的背底强度对衍射分析不利。针对试样的原子序数，可以调整靶材的种类避免在试样上产生荧光辐射。若试样的 K 系吸收限为 λ_K，应选择靶的 K_α 波长略大于入 λ_K，并尽量靠近 λ_K，这样不会产生 K 系荧光且吸收最小。一般应满足以下经验公式：

$$Z_{靶}\leqslant Z_{试样}+1 \tag{1-15}$$

比如分析铁试样时，应该用Co靶或Fe靶，若用Ni靶时，会产生较高的背底水平。这时因为Fe的 $\lambda_K=0.17429\text{nm}$，而Ni靶的 K_α 射线波长 $\lambda_{K\alpha}=0.16591\text{nm}$，因此刚好产生大量的真吸收，并造成严重非相干散射背底。

1.3.2 X射线的散射

物质对X射线的散射主要是电子与X射线相互作用的结果。物质中的核外电子可分为两大类：原子核束缚不紧的和原子核束缚较紧的电子，X射线照射到物质表面后对于这两类电子会产生两种散射效应。

1. 相干散射(也称经典散射)

当X射线与原子中束缚较紧的内层电子相撞时，光子把能量全部转给电子，电子受X射线电磁波的影响将绕其平衡位置发生受迫振动，不断被加速或被减速而且振动频率与入射X射线的相同。根据经典电磁理论可知，一个加速的带电粒子可作为一个新波源向四周各方向发射电磁波，这使该电子本身又变成了一个新的电磁波源且向四周辐射电磁波，称之为X射线散射波。虽然入射波是单向的，但散射波却射向四面八方。这些散射波之间符合振动方向相同、频率相同和位相差恒定的光的干涉条件，因此可以发生干涉作用，故称为相干散射。原来入射的光子由于能量散失而随之消失，即光子的静止质量为零。

2. 不相干散射(也称康普顿散射或量子散射)

当X射线光子与束缚力不大的外层电子或价电子或金属晶体中自由电子相碰撞时的散射过程可利用一个光子与一个电子的弹性碰撞机制来描述，如图1.10所示。这个电子将被撞离原运行方向同时带走光子的一部分动能成为反冲电子。根据动量和能量守恒，原来的X射线光量子也因碰撞而损失掉一部分能量，使得波长增加并与原方向偏离 2θ 角。散射光子和反冲电子的能量之和等于入射光子的能量。根据能量守恒和动量守恒的定律，可以推导出散射线波长的增大值公

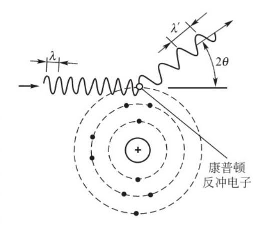


图1.10 X射线不相干散射

式为

$$\Delta\lambda=\lambda'-\lambda\approx 0.0024(1-\cos 2\theta) \quad (1-16)$$

其中，λ 和 λ' 分别为入射和散射光的波长(nm)；2θ 为二者传播方向之间的夹角。可见散射光的波长变化不依赖于入射光波长 λ，只与散射角 2θ 有关。在 $2\theta=180°$时，$\cos 2\theta=-1$，$\Delta\lambda=0.0048$nm。经典电磁理论不能解释 $\Delta\lambda$ 的存在，也不能解释 $\Delta\lambda$ 随 2θ 大小而改变，这种散射现象和它的定量关系遵守量子理论规律，因此有时称之为量子散射。由于这种散射效应是由 A. H. 康普顿和我国物理学家吴有训首先发现的，所以称康—吴效应，也称康普顿散射。由于散布于空间各个方向的量子散射波与入射波的波长不相同，位相也不存在确定的关系，因此不能产生干涉效应，也叫不相干散射。不相干散射不能参与晶体对 X 射线的衍射，只会在衍射图上形成强度随 $\sin\theta/\lambda$ 增加而增加的背底，给衍射精度带来不利影响。入射波长越短、被照射物质元素越轻，这一现象越显著。

1.4　X 射线源及试验方法

1.4.1　X 射线源

1. X 射线管

目前应用最为普遍的 X 射线管有封闭式和可拆式两大类。图 1.11 为封闭式 X 射线管的构造示意图。它实际上是一只特殊的高压二极管，在玻璃(或陶瓷)-金属管壳内密封有钨丝阴极和嵌有一定材料靶面的阳极靶体。阴极在通电加热后发射热电子，靶体表面嵌入高纯度的高熔点金属以便能发射出特定波长的特征谱。常用的阳极靶面材料有：Cr、Fe、Co、Ni、Cu 和 Mo 等。因热电子撞击靶面时约有 99%的能量转变为热，所以纯铜靶体内需通水冷却。靶面上被电子轰击的部位是一矩形的焦斑，一般从与靶面成 6°左右的方向取光。若从矩形长边方向取光得到线状截面的光束，我们称其为线焦点；若从短边方向取光得到近似于正方形的光束，我们称之为点焦点。线焦点有较高的分辨率，点焦点给予较高的有效强度。X 射线出射的窗口用吸收系数较小的铍(Be)制成，用于晶体分析的 X 射线管常有 4 个窗口，点、线焦点各 2 个。封闭管设备简单，启动快，操作简便，但功率较低，多在 3kW 以下，对微量、薄膜等的分析往往显得力不从心，所以发展了可拆除式的旋转阳极 X 射线管。

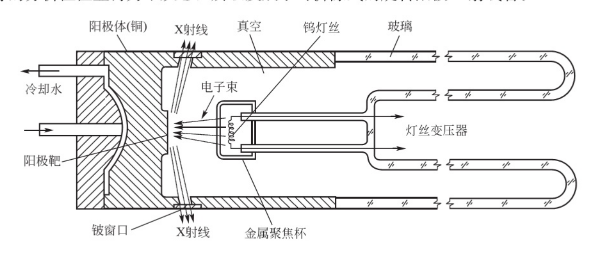


图 1.11　封闭式 X 射线管的构造示意图

旋转阳极 X 射线管，其阳极靶体作成扁圆柱形或圆盘形，圆柱面上嵌以一定的靶面材料，靶体以每分钟数千转的速度旋转，靶面受电子束轰击的部位随时间改变，这大大改善了靶的散热条件，使功率得以大幅度地提高(如图 1.12 所示)。目前，旋转阳极 X 射线管的功率已有 12kW、18kW、30kW、90kW 等，甚至更高。旋转靶的困难在于旋转部位的真空密封问题，同时也增加了设备和操作的复杂性，但它扩展了 X 射线衍射在微量、薄膜和高低温分析等领域的应用。

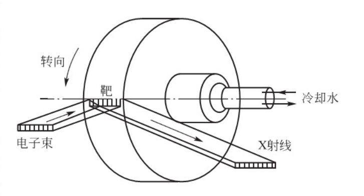
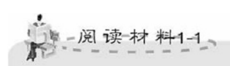


图 1.12　旋转阳极示意图

同步辐射是一种先进的辐射源，它是利用电子在回旋加速器中运动时发射电磁波的原理获得 X 射线，这种辐射非常稳定有宽广的波长范围，极高的强度和准直性，是更为理想的 X 射线源。



X 射线源的发展

1895 年以前，人类的词典中还没有 X 射线这个词汇。在这一年，腐朽的清朝政府输掉了甲午战争。而在地球的另一边，德国维尔茨堡大学物理系的系主任威廉·康拉德·伦琴教授(图 1.13)在对一种称为克鲁克斯管的阴极射线(也就是电子流)管进行研究时，偶然发现了一种穿透力极强的未知射线，并将之命名为 X 射线。在接下来的实验中，为了避免任何可能影响到自己学术声誉的错误结果，伦琴始终使用 X 射线这一代号，研究 X 射线的各种性质。在研究 X 射线的穿透力时，伦琴请自己的夫人将手放在感光底片和能够产生 X 射线的阴极射线管之间，照出了世界上第一张 X 射线透射照片。伦琴夫人的指骨以及婚戒在照片上清晰可辨，如图 1.14 所示。


Wilhelm Conrad Röntgen
(1845—1923)
图 1.13　德国物理学家

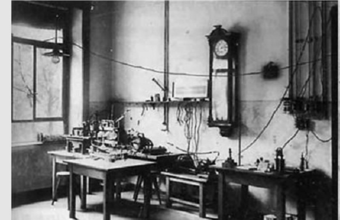


图 1.14　伦琴发现 X 射线时所使用的实验室及伦琴夫人的指骨 X 射线透射照片



1896 年 1 月，当这一研究成果发表在学术期刊上之后，新闻界习惯性地以发现者的名字将之命名为伦琴射线，以突显这一发现的伟大。然而，伦琴本人在其后的论文中始终坚持使用最初的称谓 X 射线。于是，一个象征着未知的字母“X”，就永远成为了这种隐形光线的正式名称。而伦琴发现 X 射线的克鲁克斯管则成为了后来 X 射线管的雏形并沿用至今。

然而，X 射线管产生的 X 射线光强只能满足于一般的医疗和工业应用，却不能满足科学家对于强 X 射线的需求。1913 年出现了真空 X 射线管，因为避免了阳极氧化、空气吸收等问题，从而得以提高 X 射线的强度。上世纪 60 年代发明了旋转阳极技术，辅之以强大的冷却系统，可以获得相当强的 X 射线，这也是目前在实验室内可以获得的最强 X 射线。

除了强度受限，X 射线管还有一个特点：产生的 X 射线波长固定。光具有波粒二象性，其电磁波的波长与其光子的能量是相对应的。X 射线管的工作原理决定了其产生的光子能量以某几个确定的值为主，因而最强的 X 射线只出现在某几个确定的波长上。具体的波长由金属的种类所决定。目前比较常见的阳极金属是铜，其产生的 X 射线特征波长有两个，通常采用的是其中能量较强的一个，波长为 0.15418nm。如何能获得波长可调且强度更强的 X 射线？这个问题摆在了物理学家们的面前。

在上世纪四十年代，随着对物质结构探索的需求，人们开始建造一些大型的粒子加速实验设施，电子同步加速器是其中相当重要的一种。在电子同步加速器中，一团团电子被电场加速到接近光速的速度，再通过强大的磁场来控制其方向，使之沿着环形真空轨道“跑圈”。如果让一团电子与一团正电子沿相反的方向跑圈，它们将以极高的相对速度迎头对撞，这就是正负电子对撞机中所发生的事情。

1946 年，通用电气公司下属实验室在其电子同步加速器的运行中，发现了沿圆周切线方向射出的 X 射线辐射，并因此将之命名为同步辐射。这一辐射的产生是由于电子以接近光速的速度运行时，体现了明显的相对论效应所造成的。由于 X 射线是沿切线方向射出的，所以一系列的 X 射线相关设备也是沿着环形轨道的切线方向展开的，被称为线站。从顶上看，同步辐射设施与小朋友所画的太阳到颇有几分相像。

同步辐射产生的 X 射线光谱连续、准直性好、功率大、亮度高，是理想的用于科学研究的 X 射线源，满足了其他研究领域对强大 X 射线源的要求。特别是光谱连续这一点，令科学家们如获至宝。如果说他们以前所拥有的只是某几种“颜色”的 X 射线，那么现在他们拥有的就是“白光”——由所有“颜色”共同组成的 X 射线。于是，高能物理学家和其他领域的科学家们开始共用电子同步加速器，各取所需。这就是第一代同步辐射光源，世界上目前仍有约 17 台在运行中。

2. 平行光束和细聚焦光源

薄膜以及单晶体等的研究往往需要平行光束作为光源，而一般的 X 射线管产生的是发散光束，需用一系列狭缝系统减少其发散度，但这必然损失强度。Goebel 镜技术利用弯曲成抛物面的多层晶体膜，将发散的 X 光束会聚成平行光束，在衍射光路上 Goebel 镜又将平行的衍射光束聚集在探测器上有效地提高了强度和衍射谱的质量，是一种较好的平行光束光源。为提高衍射分析的分辨率和精确度，需要细小的光束。这就需要用一套静电透镜或电磁透镜来使电子束高度聚焦，缩小焦斑。焦点的尺寸从几个微米到几十个微米，比功

率可提到 10kV/mm^2。

1.4.2 X射线衍射的试验方法

1. 照相法

用照相底片来记录X射线衍射线尽管古老但仍具有一定的应用价值。常用的有适用多晶的德拜-谢乐法、聚焦法及适于单晶的劳厄法。

(1) 德拜-谢乐法　这种方法的试样为细圆柱状多晶体，X射线照射其上产生一系列的衍射锥，条带状底片环绕试样放置，衍射锥与底片相遇得到一些列的衍射环(见图1.15)。根据弧段间的距离 S 和相机半径 R 就可以计算出相应的衍射角。底片放置方式分为正装、反装和不对称装法。德拜-谢乐法所需的试样量少，记录的衍射角范围大，衍射环的形貌能直接反映晶体内部组织的一些特点，比如亚晶尺寸、晶粒大小和择优取向等，衍射线位可以达到相当高的测量精度且误差分析简单、易于消除。缺点是衍射强度低、需要较长的曝光时间、操作复杂且不易利用计算机调控和处理数据。

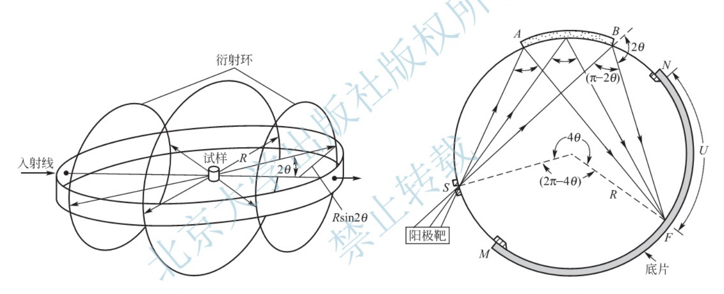


图1.15 德拜-谢乐法示意　　图1.16 聚焦法的衍射几何

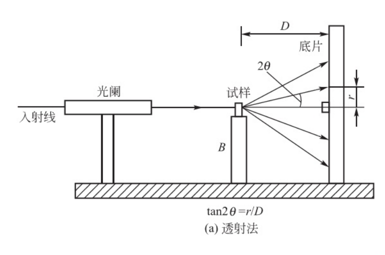
(2) 聚焦法　该方法是将具有一定发散度的单色X射线照射到圆弧形的多晶试样表面，由各$\{hkl\}$晶面族产生的衍射束分别聚焦在底片上的不同部位，试样表面和底片处于同一聚焦圆上，其原理如图1.16所示。利用聚焦原理的相机称其为聚焦相机或塞曼-巴林相机。其衍射角的计算公式见式(1-17)：

$$4\theta_i=\frac{SABN+NF_i}{R} \tag{1-17}$$

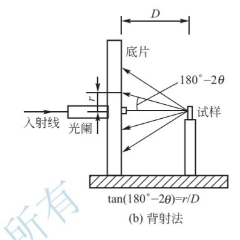
式中，S 为 X 射线的入射狭缝位置；AB 为试样窗口弧长；N 为底片的起点；F_i 为底片上第 i 根衍射线的位置；R 为聚焦圆半径，即相机半径。聚焦法的优点是：入射线强度高、试样被照射面积大和衍射线聚焦使得衍射强度高而缩短了曝光时间；在相机半径相同的条件下，聚焦法的衍射线条分辨能力高于德拜-谢乐法。此方法的缺点是：衍射角范围小，背射聚焦相机的衍射角(2θ)范围约 92°～166°，适用于点阵常数的精确测定。若需要测全谱，则要同时采用透射聚焦相机。

(3) 针孔法　劳厄的著名实验就是按照这种方法进行的。X射线通过针孔光阑照射到试样上，用平板底片接收衍射线，试样则置于光源与底片之间，我们将其称之为透射法，

而将底片置于光源和试样之间则称之为背射法，如图 1.17 所示。这两种方法分别接收低、高角度的衍射线。多晶体的针孔相(用单色光源)只包含少数衍射线，适用于研究晶粒大小、择优取向和点阵常数的测定(背射法)。如果用白色 X 射线(包含连续谱)照射不动的单晶则为劳厄法。劳厄相反映单晶体的取向，用于单晶定向。



(a) 透射法



(b) 背射法

图 1.17　针孔法

2. 衍射仪法

衍射仪法是用计数管来接收衍射线的方法，它可以省去照相法中长时间曝光、暗室操作和测量底片等繁琐费时的工作，且具有快速、精确、灵敏、易于自动化操作和扩展功能的优点。自从 1943 年弗里德曼提出衍射仪的设计原理到现在，衍射仪在光源、探测器、附件配备和操作、数据处理的自动化方面都有迅猛的发展。衍射仪主要包括 X 射线发生器、测角仪、探测器、测量与记录系统。衍射仪的特殊、关键部分是探测器和测角仪。

1）探测器

衍射仪用计数管探测 X 射线，目前常用的有正比计数器、闪烁计数器和固体半导体探测器。各种探测器都是利用 X 射线使物质电离的原理工作。

（1）正比计数管(PC)是由充气管内密封的圆管状阴极和处于其轴线上的丝状阳极构成，X 射线进入后使管内的惰性气体电离，在阴阳极间的高压作用下正负离子高速运动，在阳极局部造成电压突降(称为雪崩)，而在外电路上产生一毫伏级的电压脉冲。该电压脉冲的高度正比于入射 X 射线光量子的能量，因此称其为正比计数器。正比计数器的另一特点是反应速度快、弛豫时间短，计数率可达 10^6/s(10^6cps)。

（2）位敏正比计数器(PSPC)是将正比计数器的阳极做成与入射线垂直的弧形长丝，当 X 射线在阳极某部位形成“雪崩”后，在阴极延迟线的相应部位感应出电脉冲，此脉冲在两端出现将有一时间差。由此时间差就可得出产生“雪崩”的位置。这样的正比计数器能同时记录一定角度范围的衍射花样，从而有效地缩短了实验的时间。目前已研制出了二维的位敏正比计数器，该正比计数器兼有底片的特点。

（3）闪烁计数器(SC)是由闪烁晶体和光电倍增管组成。闪烁晶体是一种磷光体，是被少量铊(Tl)活化的碘化钠晶体(NaI)，光电倍增管包含一个光敏阴极和一系列阳极。阳极上电压逐级升高，级差约 100V。入射 X 射线使磷光体发出荧光，该荧光照射到光敏阴极发出光电子，光电子在阳极作用下逐级倍增。最后输出一伏特级的较高电压脉冲，其计数率达 10^5/s(10^5cps)。

(4) 固体半导体探测器(SSD)是由半导体硅(Si)或锗(Ge)和两端的一对正负电极组成，半导体中含有少量的锂(Li)，它使其在无光子作用时不导电，因此称锂漂移硅 Si(Li)和锂漂移锗 Ge(Li)。两极间加 500V～900V 的直流高压，当 X 光量子进入探测器后由电离作用产生的电子-空穴对分别向两极运动。由此输出高度与光量子能量成正比的电压脉冲。半导体探测器是能谱分析器，它具有极好的能量分辨率，其工作状态与前两者不同，如图 1.18 所示。"白色"X 射线以一定的角度照射到多晶样品表面，从与入射角(θ)相同的反射方向接收衍射线，试样中不同的$\{hkl\}$面各自选择符合布拉格方程(将在第 2 章介绍)的射线发生衍射，经半导体探测器产生不同高度的电压脉冲。它们被多通道波高分析器分离后，在 X-Y 记录仪上得到强度 I 与波长 λ 或能量 E 的能谱图。该能谱图上的每个波长或光量子能量对应的强度值代表一定面间距的晶面，晶面间距 d(nm)计算公式如下：

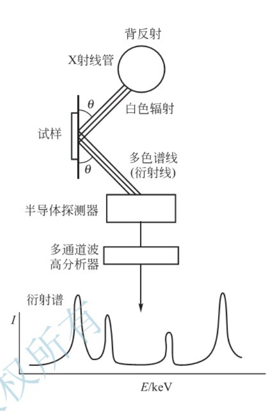


图 1.18 X 射线能谱分析装置示意图

$$d=\frac{0.62}{\sin\theta}\times\frac{1}{E} \tag{1-18}$$

式中，E 为光量子能量，keV。

采用半导体探测器可在数十秒内同时记录所有的衍射线，在测试过程中样品和计数器都不需要转动，设备简单且对其稳定性的要求大为降低。它还被应用于电镜中的能谱分析，但半导体探测器必须在液氮温度下保存和工作。

2) 测角仪

在衍射仪中用测角仪代替照相法中的相机，安置试样和探测器并赋予它们一定方式的运动和角度位置。图 1.19 为测角仪的衍射几何关系，它是根据聚焦原理设计的，平板试样置于以 O 为轴的转动部件中心，表面与轴 O 重合，发散的 X 射线照射到试样表面；X 光管的焦点到试样中心距离 FO，试样中心到计数管前接收狭缝(RS)处距离 OG，$FO=OG=R$(R 为测角仪半径)。在测试过程中试样与探测器分别以 ω_S、ω_C 的角速度转动，$\omega_S:\omega_C=1:2$。在这种条件下，F、O、G 三点始终处于半径 r 不断变化的聚焦圆上。随着 θ 的增大，聚焦圆半径减小，同时，试样表面始终平分衍射角 2θ，当 2θ 符合某一

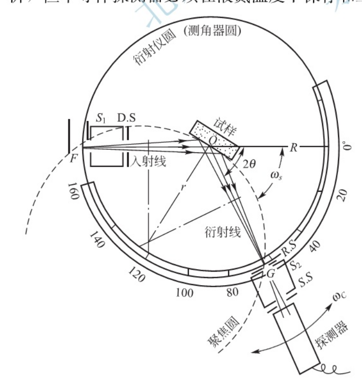


图 1.19 衍射仪的衍射几何

{*hkl*}面的布拉格条件时就会获得其衍射峰，衍射强度由{*hkl*}晶面与试样表面平行的晶粒所贡献。这是衍射法常规扫描条件下的重要特点。在扫描过程中计数器逐个接收不同角度下的衍射线，通过记录仪处理就可以得到图 1.20 所示衍射谱。

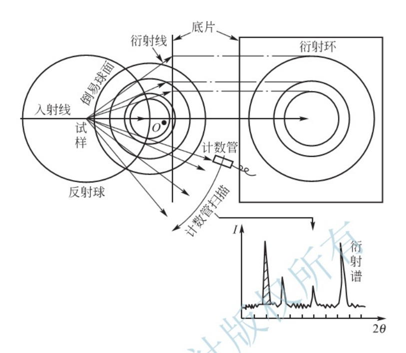
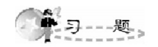


图 1.20　多晶体衍射花样形成

衍射仪的光源应是在与测角器圆平行的方向上有一定的发散度，而在垂直方向上是平行的，为此必须在光路上设置一些光阑和狭缝。S_1、S_2 是梭拉狭缝，它是由一组平行的有一定间距的金属片构成，限制射线的垂直发散度，发射狭缝(*DS*)、接收狭缝(*RS*)和放散射狭缝(*SS*)控制射线的水平发散度，它们分别置于 X 光管窗口处和计数管臂上。上述水平、垂直均以测角仪圆在水平位置为准，若测角仪圆是垂直放置则另当别论。测角仪的半径一般是 185mm，其上有足够大的空间，因此能装置各种附件，比如单色器、高低温附件、织构附件、纤维附件和薄膜附件等，为扩展 X 射线衍射的功能创造了良好的条件。

1.5　X 射线的安全防护

在前面的讲述中我们提及了 X 射线具有较强的穿透性，那么人体如果过量接受 X 射线的照射会引起细胞损伤局部组织损伤、坏死或带来其他疾患。例如：毛发脱落、头晕、精神衰退、血液的组成及性能变化等。其病患的严重程度取决于 X 射线的强度、波长和人体的接受部位等。根据国际放射学会的规定，健康人的安全剂量为每工作周不超过 0.77×10^{-4}C/kg。为了保障从事 X 射线工作人员的健康和安全，我国制定了《射线防护规定》GBJ 8—74 国家标准，要求对专业工作人员的照射剂量进行经常性的监测。尽管 X 射线对人体有害，但是只要操作者严格遵守操作规程，注意采取安全防护措施，意外事故完全是可以避免的。比如，在调整相机和仪器对光时注意不要将手或身体的任何部位直接暴露在 X 射线光速下，更要严防 X 射线直接照射到眼中。仪器正常工作后实验人员应立即离开 X 射线实验室。重金属铅可以强烈吸收 X 射线。可以在需要屏蔽的地方加上铅屏或铅玻璃屏，必要时还可以带上铅玻璃眼镜、铅胶手套和铅围裙，也可有效挡住 X 射线。



1. 写出X射线的性质，说明X射线的产生条件及其原理。

2. 简述电子跃迁、激发电压的定义，说明连续X射线谱和特征X射线谱的产生机理。

3. X射线与物质相互作用会产生哪些现象和规律?

4. 某元素的 $K_{\alpha2}$ 特征射线的波长为 0.019nm，另一元素的 $K_{\alpha2}$ 特征射线的波长为 0.0196nm，试分析哪一个元素的原子序数大。

5. 计算空气对 CrK_{α} 的质量吸收系数和线吸收系数(假设空气中只有质量分数 80%的氮和质量分数 20%的氧，空气的密度为 $1.29\times10^{-3}g/cm^{3}$)?

6. 为使 CuK_{α} 线的强度衰减 1/2，需要多厚的 Ni 滤波片?（Ni 的密度为 $8.9g/cm^{3}$）

7. $CuK_{\alpha1}$ 和 $CuK_{\alpha2}$ 的强度比在入射时为 2∶1，利用第 5 题计算得到的 Ni 滤波片之后其比值会有什么变化?

8. 计算 Cu 的 K 系激发电压。

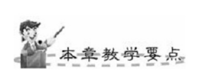
9. 计算 Cu 的 $K_{\alpha1}$ 射线的波长。

10. 说明质量吸收系数的物理意义。

11. 简述滤波片和阳极靶材的选择原则。

第2章

X射线衍射理论



知识要点	掌握程度	相关知识
布拉格方程	熟悉建立布拉格方程的条件； 掌握布拉格方程的表达式； 了解布拉格方程的导出实验。	衍射波的基本特征； 布拉格方程； X射线衍射与反射的区别。
X射线衍射方向	掌握X射线衍射方向的表达式； 了解X射线衍射方向的决定因素。	衍射方向； 衍射方向的决定因素。
X射线衍射强度	熟悉X射线衍射强度的定义； 掌握X射线衍射强度的表达式； 掌握X射线衍射强度公式中各参数的含义和表达式。	衍射强度； 结构因子、温度因子、角度因子、多重因子和吸收因子的表达式。



导入案例

1912年劳埃(图2.0(a))等人根据理论预见，并用实验证实了X射线与晶体相遇时能发生衍射现象，证明了X射线具有电磁波的性质，成为X射线衍射学的第一个里程碑。当一束单色X射线入射到晶体时，由于晶体是由原子规则排列成的晶胞组成，这些规则排列的原子间距离与入射X射线波长具有衍射分析的相同数量级，故由不同原子散射的X射线相互干涉，在某些特殊方向上产生增强X射线衍射，结果在照相底片上显示出了规则的斑点群。后来，科学界称其为"劳厄图样"。劳厄设想的证实一举解决了X射线的本性问题，并初步揭示了晶体的微观结构。爱因斯坦曾称此实验为"物理学最美的实验"。随后，劳厄从光的三维衍射理论出发，以几何观点完成了X射线在晶体中的衍射理论，成功地解释了有关的实验结果。但由于他忽略了晶体中原子(离子)的热运动，这个理论还只是近似的。到1931年，劳厄终于完成了X射线的"动力学理论"。劳厄的这项工作为在实验上证实电子的波动性奠定了基础，对此后的物理学发展作出了重要贡献。从此，晶体结构的研究从理论推导进入实际测量，并为研究物质结构提供了空前有力的武器。

X射线衍射仪是利用衍射原理，精确测定物质的晶体结构、织构及应力，精确地进行物相分析。它被广泛应用于冶金、化工、航空航天和材料开发与生产等领域。X射线衍射仪的基本构造主要部件包括4部分(图2.0(b)所示)：(1)高稳定度X射线源：提供测量所需的X射线，改变X射线管阳极靶材质可改变X射线的波长，调节阳极电压可控制X射线源的强度；(2)样品及样品位置取向的调整机构系统：样品须是单晶、粉末、多晶或微晶的固体块；(3)射线检测器：检测衍射强度或同时检测衍射方向，通过仪器测量记录系统或计算机处理系统可以得到多晶衍射图谱数据；(4)衍射图谱的处理分析系统：现代X射线衍射仪都附带安装有专用衍射图谱处理分析软件的计算机系统，它们的特点是自动化和智能化。



图2.0(a)　M. V. Laue (1827—1960)德国物理学家



图2.0(b)　X射线衍射仪

20世纪初，物理学家对可见光的衍射现象有了明确的解释，认为光栅常数(a+b)只要与一个点光源发出的光波长为同一数量级就可以产生衍射，其衍射花样和光栅常数密切相关。另一方面，晶体学家和矿物学家们对晶体结构的研究也有了一定程度的认识。

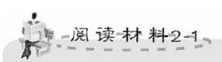
当时矿物学家认为晶体是由以原子或分子为单位的共振体(偶极子)呈周期排列所构成的空间点阵。法国晶体学家 M. A. Bravais 计算出晶体将有十四种点阵类型。1895 年 W. C. Röntgen 发现了 X 射线，认为 X 射线是一种波，但无法证明。法国物理学家劳厄发现，X 射线是一种波且具有波动性，在光栅上可以产生衍射，随后于 1912 年春用 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 晶体作试样得到了第一张透射花样照片，而且还推导出了 X 射线在晶体上衍射的几何规律，并提出了著名的劳厄方程。英国物理学家 W. H. Bragg 及其学生 W. L. Bragg 于同一年推导出了比劳厄方程更简便的衍射公式——布拉格方程。劳厄的发现在 X 射线物理学和晶体学上都具有划时代的意义，不仅证实了 X 射线的波动性，而且还证明了晶体结构的周期性，奠定了 X 射线衍射的基础。

利用 X 射线研究晶体结构，主要是通过 X 射线在晶体中的衍射来进行的。一个衍射花样的特征可以认为由两个方面组成：一方面是衍射线在空间的分布规律；另一方面是衍射线的强度。衍射线的分布规律是由晶胞的大小、形状和位向决定的。衍射线的强度则取决于原子在晶胞中的位置、数量和种类。为了通过衍射现象来分析晶体内部结构的各种问题，首先要掌握一些晶体学知识，并在衍射现象与晶体结构之间建立起定性和定量的关系，这是 X 射线衍射理论所要解决的中心问题。本章主要介绍晶体几何学基础、衍射概念、布拉格方程、衍射方向和衍射强度，这些都将为 X 射线衍射分析的应用奠定一定的理论基础。

2.1 布拉格方程

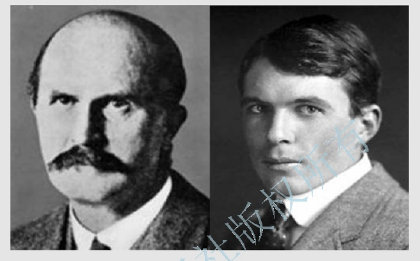
X 射线照射到晶体上时，晶体内部束缚较紧的电子相遇时电子受迫震动并发射出与 X 射线波长相同的相干散射波。由于晶体内各原子呈周期性排列，因此各原子所产生的散射波之间存在固定的相位差而产生干涉作用，在某些方向加强，在另一些方向上则被削弱，从而形成了衍射波。而 X 射线学则是以 X 射线在晶体中的衍射现象为基础的，衍射波具有两个基本特征，即衍射线方向和衍射强度。衍射方向、强度和线形包含了大量的物质结构信息。衍射线的方向决定于晶体的点阵类型、点阵常数、晶面指数和 X 射线波长。衍射强度除了与上述因素有关外，还取决于构成晶体各元素的性质和原子在晶胞内的位置；衍射线的线形则是反映了晶体内部的缺陷。

1912 年在劳厄指导下以晶体作为光栅证实了 X 射线的波动性和晶体结构的周期规律性，并推导出表达晶体衍射条件的劳厄方程。1913 年布拉格父子也完成了类似的实验，并推导了更为实用的衍射方程式——布拉格方程。在布拉格的推导中，假设晶体是由一系列平行晶面组成的，并且将 X 射线被原子散射类同于被晶面“反射”来处理，讨论了一定波长的 X 射线照射到晶面上后，在与入射角相等的反射角方向上得到加强干涉的条件。布拉格方程的推导是在以下合理假设下进行的：(1)晶体是理想完整的，不考虑缺陷和热振动；(2)忽略了 X 射线通过界面时的折射；(3)透过晶体内的 X 射线只经一个原子的散射；(4)入射线是波长一定的平行光，从光源到晶体表面的距离以及晶体表面到探测器的距离相对于 X 射线的波长和晶体的点阵常数是无穷大，而且被照射的晶体的体积也是无穷大。



布拉格父子

布拉格父子(图 2.1)最早接触 X 射线是在 1896 年，当时小布拉格由于骑自行车跌倒而肘部受伤，老布拉格就带着儿子在当时澳大利亚新装配的第一台 X 射线发生器那里给儿子肘部拍了一张 X 射线照片，这可能是澳大利亚的第一张医学 X 射线照片。



W. H. Bragg (1862—1942)　　W. L. Bragg (1890—1971)

图 2.1　布拉格父子

1912 年，劳厄发表了 X 射线衍射的论文，老布拉格在收到劳厄的论文后，他们并没有全盘接受这篇轰动了物理界的论文。他们决定用波动衍射之外的其他假定去解释劳厄花样，这种新的想法就是把 X 射线衍射看成是反射。1912 年暑期，布拉格一家在约克郡的海滨度假时，父子俩便围绕着劳厄的论文讨论起来。老布拉格是 X 射线的微粒论者，他试图用 X 射线的微粒理论来解释劳厄的照片，因而他的尝试未能取得成功。小布拉格并无成见，当他返回剑桥后反复研究，终于领悟到这是一种波的衍射效应。他还进一步注意到劳厄对闪锌矿晶体衍射照片所作的定量分析中存在的问题，即按照劳厄确定的五种波长本来应该形成的某些衍射斑实际上并未在照片上出现。经过反复思考，他摆脱了劳厄的特定波长的假设，利用原子面反射的概念，立刻成功地解释了劳厄的实验事实。他以更为简洁的方式清楚地解释了 X 射线晶体衍射的形成，并且提出了著名的布拉格方程。这里遇到的困难是如何说明某些斑点的消失。小布拉格提出，衍射斑的强度同时与反射 X 射线的能量和反射面的有效原子密度这两个因素有关。因此，照片上衍射斑的强度就应该按照对应的反射 X 射线能量和反射面的有效原子密度的变化形成规则的变化序列；换句话说，衍射斑强度的变化标志着对应的反射线能量和反射面原子密度的变化。对于闪锌矿衍射的情况，他先假设是简单的立方晶体，计算下来发现结果不对，乃改为面心立方晶体进行计算，所得结果正好说明了为什么劳厄照片中有些斑点消失了，这样一来，不仅证明了反射面的假设是正确的，而且由此证明了能够用 X 射线来获得晶体结构特性的信息。

小布拉格在首次见到劳厄的论文之后不到四个月，就在 1912 年 11 月 11 日以《晶体

对短波长电磁波的衍射》为题向剑桥哲学学会报告了这一研究成果。在剑桥大学化学系拍普(Pope)教授的指点下，小布拉格用结构较为简单的碱金属卤化物作进一步的研究。他拍摄到了这些碱金属卤化物的X射线衍射照片，结果表明其衍射图确实比闪锌矿简单。小布拉格就在这一基础上成功地对碱金属卤化物进行了完整的晶体结构分析。

这时老布拉格也开始把注意力从研究X射线本性转移到X射线衍射对晶体结构分析的应用。他很奇怪小布拉格在论文中为什么使用的是“短波长电磁波”一词，而劳伦斯·布拉格则是因为还很难肯定衍射效应究竟是X射线造成的还是伴随X射线的某种波动造成的，所以有意避免使用“X射线”一词。老布拉格认为，只要从实验中检查反射线是否还是X射线就可解决，于是就立即在自己的实验台上安置了电离室，看反射线是否和X射线一样具有电离作用。这一简便的检查方法，正是亨利·布拉格长期工作的手段。1913年1月，老布拉格用他的电离室得出了肯定的结果，并在这一实验的基础上，这一年3月又进一步设计制成一台X射线分光计。他开始利用这台仪器，研究X射线的光谱分布，波长与普朗克常数、辐射体及吸收体原子量之间的关系，随即又对X射线衍射作了进一步研究，他用一波长已知的X射线求原子面的间距，从而确定了晶体的结构。到1913年底，布拉格父子两人已把晶体结构分析问题总结成了标准的步骤。X射线晶体结构分析形成了一门崭新的分析技术。这时离X射线衍射的发现还不到两年，小布拉格只有23岁。

布拉格父子在1913年至1914年的工作中创立了一个极重要和极有意义的科学分支——X射线晶体结构分析。如果说劳厄和他的同事们发现了X射线在晶体中的衍射，从而证明了X射线的波动特性，那么利用X射线系统地探测晶体结构则应归功于布拉格父子。

资料来源：http://bbs.sciencenet.cn/home.php?mod=space&uid=275634&do=blog&id=332571

图2.2为晶体对X射线的衍射，假设一束平行X射线以θ角入射到晶体中，照射到晶面的各原子面上，并在该原子面上产生反射。任选两个相邻的面A和B，其反射线光程差如下：

$$\delta = ML + LN = 2d\sin\theta \tag{2-1}$$

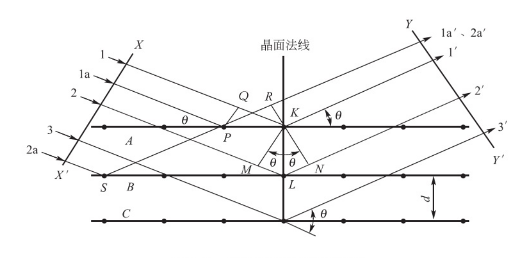


图 2.2　晶体对X射线的衍射

此时干涉一致加强的条件为$\delta=n\lambda$，将其代入公式(2-1)得

$$2d\sin\theta=n\lambda \tag{2-2}$$

式中，n为任意整数，称为反射级数；d为晶面间距；λ为X射线的波长。

公式(2-2)即为布拉格方程，为了更便于揭示衍射现象提出了干涉面的概念，将常用的布拉格方程的形式变为

$$2d_{hkl}\sin\theta=\lambda \tag{2-3}$$

式中，$d_{hkl}=\dfrac{d}{n}$，它是干涉面(hkl)的面间距。也就是说，任何一组晶面的n级衍射都有一组干涉面的一级衍射与其相对应。干涉面指数为(hkl)，但是这三个数字可能存在公因子，比如干涉面(222)、(422)的衍射分别是(111)、(211)面的2级衍射。尽管建立了干涉面的概念，但习惯上仍称其为晶面。发生衍射时，入射线、衍射线和衍射面法线在同一平面内，将此平面称衍射平面。由布拉格方程可知，只有在$\lambda\leqslant 2d$时，才能发生衍射。也就是说，X射线的波长应与发生衍射晶体的点阵常数有相近的数量级，λ太小则因衍射角过小，用普通手段很难测定。

式(2-3)是布拉格利用实验导出的，图2.3为布拉格实验的装置，是现代X射线衍射仪的原型。由公式(2-3)可以看出，对于波长为λ的X射线，发生反射时的角度决定于晶体的原子面间距d。如果知道了晶体的原子面间距d，连续改变X射线的入射角θ，就可以直接测出X射线的波长。1913年布拉格根据这一原理，制作出了X射线分光计，并使用该装置确定了巴克拉提出的某些特征谱的波长，首次利用X射线衍射方法测定了NaCl的晶体结构，从此开始了X射线晶体结构分析的历史。

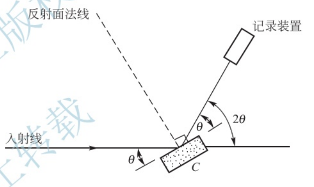


图2.3 布拉格实验装置

通过图2.2的说明我们发现X射线衍射现象和可见光的镜面反射现象相似。例如，无论在哪种情形中，入射束、反射面法线、反射束均处于同一平面上，而且入射角和反射角相等。所以，人们也习惯地把X射线的衍射称之为X射线的反射。但是衍射和反射至少在下述三个方面有着本质的区别：

(1) 被晶体衍射的X射线是由入射线在晶体中所经过路程上的所有原子散射波干涉的结果，而可见光的反射是在其表层上产生的，可见光反射仅发生在两种介质的界面上；

(2) 单色X射线的衍射只在满足布拉格定律的若干个特殊角度上产生，而可见光的反射可以在任意角度产生；

(3) 可见光在良好的镜面上反射，其效率可以接近100%，而X射线衍射的强度比起入射线强度却微乎其微。

还需注意的是X射线的反射角不同于可见光反射角，X射线的入射线与反射线的夹角永远是2θ。

综上所述，本质上说，X射线的衍射是由大量原子参与的一种散射现象。原子在晶面上是呈周期排列的，被它们散射的X射线之间必然存在位向关系，因而在大部分方向上产生相消干涉，只有在仅有的几个方向上产生相长干涉，这种相长干涉的结果形成了衍射束。这样，产生衍射现象的必要条件是有一个可以干涉的波(X射线)和有一组周期排列的

散射中心(晶体中的原子)。

2.2 X射线衍射方向

对于一种晶体结构而言，总有相应的晶面间距表达式。因此，将布拉格方程和晶面间距公式联系起来就可以得到该晶系的衍射方向表达式。例如，对于立方晶系，其晶面间距公式为

$$d=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \tag{2-4}$$

将其代入公式(2-3)就可以得到

$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2+k^2+l^2) \tag{2-5}$$

公式(2-5)就是晶格常数为 a 的$\{hkl\}$晶面对波长为 λ 的 X 射线的衍射方向公式。该公式表明，衍射方向决定于晶胞的大小和形状。换言之，通过测定衍射束的方向就可以测出晶胞的尺寸和形状。至于原子在晶胞内的位置，要通过分析衍射线的强度才能将其确定。

2.3 X射线衍射强度

X射线衍射强度，在衍射仪上反映的是衍射峰的高低(或积分强度——衍射峰轮廓所包围的面积)，在照相底片上则反映为黑度。严格地说就是单位时间内通过与衍射方向相垂直的单位面积上的 X 射线光量子数目，但它的绝对值的测量即困难又无实际意义，所以，衍射强度往往用同一衍射图中各衍射线强度(积分强度或峰高)的相对比值，即相对强度来表示。

多晶体某晶面族$\{hkl\}$衍射线的强度其出发点是 X 射线衍射的运动学理论，即不考虑入射线和散射线的相互干涉以及散射波的再散射现象。研究的对象是理想的多晶体，无晶粒粗大，无择优取向，衍射环均匀连续。在该条件下，单位长度衍射环的累积强度 $I_{积}$ 由下式计算得到：

$$I_{积}=\frac{I_0}{32\pi R}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2\times\left(\frac{e^2}{m}\right)^2\lambda^3M^2|F|^2e^{-2D}L_PPA(\theta)V \tag{2-6}$$

式中，I_0 为入射线强度；R 为一个电子(e)在距离为 R 处产生的相干散射；$\mu_0=4\pi\times10^{-7}$ mkgC^{-2}；e 为电子电荷；m 为电子质量；λ 为入射 X 射线波长；M 为单位晶胞的体积；e^{-2D} 为温度因子；L_P 为角度因子；P 为多重性因子；$A(\theta)$为吸收因子；V 为体积分数。
在同一衍射谱中，λ^3 之前各项均相同，那么各衍射线的相对强度可以表达为

$$I_{相对}=M^2|F|^2e^{-2D}L_PA(\theta)V \tag{2-7}$$

1. 单位体积的晶胞数 M

$M=1/v$，v 是单位晶胞的体积。对于立方晶体而言，$v=a^3$。

2. 结构因子$|F|^2$

结构因子是一个非常重要的因子，它不仅决定衍射强度的大小，而且还决定衍射是否

出现。结构因子来源于一个晶胞的散射振幅 F，它是一个晶胞的散射振幅与一个电子的散射振幅之比，表达式为

$$F = \sum_{j=1}^{n} f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \tag{2-8}$$

其三角函数形式如下：

$$F = \sum_{j}^{n} f_j[\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i\sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \tag{2-9}$$

式中，n 是晶胞中的原子数；$j=1$，2，$3\cdots n$；x_j，y_j，z_j 是第 j 个原子在晶胞中的坐标，以点阵常数为单位。结构因子是结构振幅的平方，即

$$|F|^2 = FF^* = \sum_{j=1}^{n} f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \cdot \sum_{k=1}^{n} f_k \exp 2\pi i(hx_k + ky_k + lz_k) \tag{2-10}$$

F^* 是 F 的共轭复数。下面列举几种结构因子的计算：

1）简单点阵(P)

晶胞中的原子数 $n=1$，坐标为 000，原子散射因子 f。由公式(2-8)可得

$$F = f\exp 2\pi i(0) = f$$

$$|F|^2 = f^2$$

由上式可知，简单点阵的结构因子与 hkl 无关。

2）体心点阵(I)

晶胞中的原子数 $n=2$，坐标为 000 和$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$，原子散射因子 f。由公式(2-8)可得

$$F = f\exp 2\pi i(0) + f\exp 2\pi i\left(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+\frac{l}{2}\right) = f[1+\exp\pi i(h+k+l)]$$

由于 $\exp(i\pi N)=(-1)^N$，N 为任意整数。当 $h+k+l=$偶数，$F=2f$，$|F|^2=4f^2$；当 $h+k+l=$奇数，$F=0$，$|F|^2=0$。这说明在体心点阵中，当 $h+k+l=$奇数时，结构因子为零，此时衍射强度为零，即不出现衍射，将这种现象称为点阵系统的消光。由 $h+k+l=$奇数，可得 $h^2+k^2+l^2=$奇数。由此得出体心点阵有衍射的干涉面指数 $m(m=h^2+k^2+l^2)$数列为 2，4，6，8，10，…，对应的面指数为(110)，(200)，(211)，(220)，(310)，…。

3）面心点阵(F)

晶胞中的原子数 $n=4$，坐标为(0，0，0)、$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$、$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$、$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$。由公式(2-8)可得

$$F = f\ [1+\exp\pi i(h+k)+\exp\pi i(h+l)+\exp\pi i(k+l)]$$

由此，当 h、k 和 l 全为奇数或偶数时，$F=4f$，$|F|^2=16f^2$；当 h、k 和 l 中有奇有偶时，$F=0$，$|F|^2=0$。因此，对于面心点阵结构的晶体，只有 h、k 和 l 全奇全偶，即 $m=3$，4，8，11，12，…时，才有衍射，对应的面指数为(111)，(200)，(220)，(311)，(222)…等。

4）底心点阵(C)

晶胞中的原子数 $n=2$，坐标为(0，0，0)、$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$，由公式(2-8)可得

$$F=f\left[1+\exp\pi i(h+k)\right]$$

当 h、k 全奇全偶时，$F=2f$，$|F|^2=4f^2$；当 h、k 一奇一偶时，$F=0$，$|F|^2=0$。由此可知，其点阵系统消光与 l 无关。

5）NaCl 结构

NaCl 结构具有面心立方点阵，但其包含两种元素，原子的散射因子分别为 f_{Na}、f_{Cl}，其坐标为：Na（0，0，0）、$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$、$\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$、$\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$；Cl $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$、$\left(0,0,\frac{1}{2}\right)$、$\left(0,\frac{1}{2},0\right)$、$\left(\frac{1}{2},0,0\right)$。由公式(2-8)可得

$$F=\left[1+\exp\pi i(h+k)+\exp\pi i(h+l)+\exp\pi i(k+l)\right]\times\left[f_{Na}+f_{Cl}\exp\pi i(h+k+l)\right],$$

当 h、k、l 全偶时，$F=4(f_{Na}+f_{Cl})$，$|F|^2=16(f_{Na}+f_{Cl})^2$；当 h、k、l 全奇时，$F=4(f_{Na}-f_{Cl})$，$|F|^2=16(f_{Na}-f_{Cl})^2$。由此不难看出，由于结构中存在异类原子，可能使某些晶面的衍射强度减弱而并不是消失，这也属于结构系统消光。

由于存在结构消光现象，即只有 $|F|^2\neq0$ 的倒易点与反射球相交才能发生衍射，因此发生衍射的充分条件为：①衍射线的波长、衍射线与晶面的夹角及面间距的关系符合布拉格方程；②该晶面的结构因子 $|F_{hkl}|^2\neq0$。

3．温度因子 e^{-2D}

实际晶体中的原子总是处于不停的热振动中，其振幅随温度升高而增大。原子相对于正常结点位置的偏移使衍射强度下降，背底升高。为此，计算衍射强度时需引入一个小于1 的温度因子 e^{-2D}，D 决定 $\bar{u}$ 和散射角 2θ，$\bar{u}$ 是原子在垂直于衍射面方向上的平方根位移。因此，由固体物理学推得

$$D=2\pi^2\left(\frac{\bar{u}}{d}\right)^2=8\pi^2\bar{u}^2\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2=B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \tag{2-11}$$

D 或 B 的计算是困难的，德拜(P. Debye)给出了适用于立方基体物质的近似表达式：

$$B=\frac{6h^2T}{m_a k\Theta^2}\left[\Phi(x)+\frac{x}{4}\right] \tag{2-12}$$

式中，h 为普朗克常数；k 为波耳兹曼常数；m_a 为振动原子的质量，$m_a=A/N$，A 为原子质量，N 为阿伏伽德罗常数；Θ 为德拜特征温度(单位为 K)；$x=\Theta/T$，T 为测量温度；$\Phi(x)$为德拜函数。将各个物理常数代入 B 的系数可得

$$\frac{6h^2T}{m_a k\Theta}=\frac{1.15\times10^4T}{A\cdot\Theta^2} \tag{2-13}$$

4．角度因子 L_P（劳伦茨-偏振因子）

由强度公式推导过程中所有包含角度的因子组合而成，其表达式如下：

$$L_P=\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cdot\cos\theta} \tag{2-14}$$

5．多重性因子 P

多重性因子是多晶体$\{hkl\}$晶面族中的等同晶面组数，各等同晶面组的衍射强度相互叠加，使强度倍增。

6. 吸收因子 $A(\theta)$

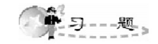
在德拜照相法中，X射线在试样内经历的路程随衍射角的增大而减小，伴随吸收因子的增加，使其计算困难。然而吸收因子与温度因子随衍射角的变化方向相反，在比较 θ 值相近的线条的强度时，可将这两者的效应略去；用衍射仪法测定强度时，在对称衍射的条件下，其吸收因子是常数，与试样的线吸收系数成反比，即

$$A(\theta)\propto\frac{1}{\mu_1} \qquad (2-15)$$

由此可见，在衍射仪法中用对称衍射的方法，即入射线和衍射线对称分立于试样表面法线两侧时，其吸收因子与衍射角无关，因此被照物质中第 J 相 i 衍射线的相对累积强度 $I_{积}$ 为

$$I_{积}=M^2|F|^2e^{-2D}L_PP\frac{V_J}{\mu_1} \qquad (2-16)$$

式中，V_J 为 J 相在物质中的体积分数，公式(2-16)是物相定量计算的基础。

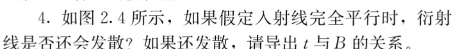


习题

1. 当X射线在原子列上反射时，相邻原子散射线在某个方向上的波程差若不为波长的整数倍，则此方 向上必然不存在反射，为什么？

2. 当波长为 λ 的X射线在晶体上发生衍射时，相邻两个 (hkl) 晶面衍射线的波程差是多少？相邻两个HKL干涉面的波程差又是多少？

3. 如右图所示，设 $m=10$，试计算：(1)对于散射角 $2\theta_1$，用 λ 表示出表面以下各个面的散射线与表面散射线的波程差；与表面以下第三晶面的散射线完全相消的散射线来源于哪个晶面？(2)在 $2\theta_R$ 和 $2\theta_1$ 之间的某个角度上的各个晶面的散射线之间不能完全相消，为认为这一点，请列出表示出各面的波程差。



4. 如图2.4所示，如果假定入射线完全平行时，衍射线是否还会发散？如果还发散，请导出 t 与 B 的关系。

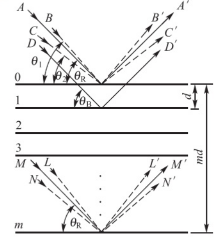


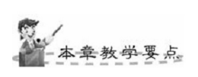
图2.4 习题4示意图

5. 用 CuK_α 辐射在200℃温度下得到的Cu和Pb的衍射图形中，最大衍射角的衍射线条受原子热振动的影响，其衍射强度将减少百分之几？试计算。

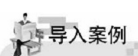
6. 计算出金刚石晶体的系统消光规律($|F|^2$表达式)。该晶体为立方晶体，单胞中有8个C原子分别位于以下位置：$(0,0,0)$、$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$、$\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$、$\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$、$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$、$\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right)$、$\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right)$、$\left(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right)$、$\left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right)$。

第 3 章

X 射线衍射分析的应用



知识要点	掌握程度	相关知识
物相分析	了解物相定性分析原理； 掌握物相定性分析方法； 了解物相定量分析原理； 掌握物相定量分析方法。	JCPDS 粉末衍射卡组； 粉末衍射卡组的索引方法； 物相定性分析步骤及注意问题； 物相定量分析方法及注意问题。
点阵常数的精确测定	了解点阵常数的测定方法； 熟悉点阵常数精确测定的步骤； 了解测定误差来源； 熟悉精确测量的方法。	点阵常数； 衍射花样指标化； 德拜-谢乐法和衍射仪法； 精确测试技术和结果处理。
宏观应力测定	了解宏观应力测定的基本原理； 掌握宏观应力的测定方法。	残余应力、宏观应力、微观应力和晶格畸变；同倾法、侧倾法、半高法和抛物线法。
织构测定	了解极射赤面投影法； 熟悉织构的表征方法； 掌握织构的测量方法。	乌氏网和极网； 丝织构和板织构； 极图和织构测量方法。

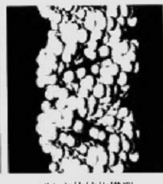


导入案例

目前，X射线衍射法已逐步在各学科的研究和生产中广泛应用，例如：脱氧核糖核酸(DNA)双螺旋结构就是利用X射线衍射法鉴定得出的(如图3.0所示)，X射线衍射法是研究物质的物相和晶体结构的主要方法。当某物质(晶体或非晶体)进行衍射分析时，该物质被X射线照射产生不同程度的衍射现象，物质组成、晶型、分子内成键方式、分子的构型和构象等决定该物质产生的特有衍射图谱。如该物质是混合物(如中药材或中成药)，则所得衍射图是各组分衍射效应的叠加。只要混合物组成恒定，该衍射图谱就可作为该混合物的特征图谱，这是粉末X射线衍射法用于中药鉴定的理论基础。由于各种中药的成分各不相同，其衍射图谱各不相同，因此可实现对中药进行鉴定的目的。2000版《中国药典》Ⅱ部也将X射线衍射法列为西药质量控制的一种法定手段。X射线衍射法在植物类、动物类和矿物类药材的鉴定中及中成药分析中都已经取得了较大的进展。比如，2000年，郑笑为等应用此法还对4种人工牛黄样品及去氧胆酸、胆酸进行了分析，获得了人工牛黄的X衍射特征标记峰与图形拓朴规律，并确证猪去氧胆酸、胆酸的存在，证明X衍射分析法是鉴定与识别中药复方制剂的一种可行方法。同年，吕杨等对4个天然牛黄样品进行了分析，得到可用于鉴别天然牛黄的X衍射傅里叶图谱(几何拓朴图形与特征标记峰值)，在衍射空间中再现了中药材的整体结构特征。结果表明：X射线衍射的傅里叶图谱可用于正品天然牛黄与非正品牛黄以及进口天然牛黄、人工培植牛黄的鉴别。



(a) SEM图像



(b) 立体结构模型

图3.0 DNA双螺旋结构的扫描隧道显微图

X射线衍射分析方法在材料的分析和研究过程中具有十分广泛的用途。初期，X射线衍射的应用主要用于晶体结构的分析上，因此其发展速度较慢。直到20世纪30年代中期，Hanawalt和Rinn提出了用多晶体衍射在混合物中鉴定化合物的方法，然后又建立了包含1000种化合物参比谱的数据库，这极大地促进了X射线多晶体衍射的发展。40年代后期，基于光子计数器衍射仪的发展大大地提高了衍射谱的质量，包括衍射峰位置、强度和线形的测量准确性，并且使物相分析从定性发展到定量。通过对衍射峰峰形的分析来测定多晶体的某些性质，比如晶粒尺寸、外形和尺寸分布等。在此基础上，进一步发展到研究晶体的真实结构，如晶粒内的微应变、缺陷和堆垛层错等。这些都使X射线衍射技术成为一种极为重要的材料表征技术之一。20世纪70年代，随着同步辐射强光源的应用和计算机技术的迅猛发展，更进一步促进了X射线衍射技术在材料分析和研究领域的突飞猛进的发展。数字衍射谱的获得使数据分析方法有了新的突破，大大提高了所得结果的质量，使得多晶体衍射求解晶体结构成为可能。在众多X射线衍射分析应用的领域中，本章只介绍X射线衍射在物相分析、点阵常数精确测定、宏观应力测定和织构测定方面的应用。

3.1　X射线物相分析

3.1.1　物相定性分析

1. 基本原理

物相定性分析是用于确定物质中有哪些物相，而对于某物相在物质中的含量则必须应用定量分析技术来确定。多晶体衍射花样能很方便地应用于物相的定性分析，这主要是因为每种物质都有其特定的晶格类型和晶胞尺寸，晶胞中各原子的位置也是一定的，所以对应有确定的衍射花样。也就是说，衍射花样上各线条的角度位置所计算的晶面间距 d 以及它们的相对强度 I/I_1 是物质固有的特性，即使该物质存在于混合物中也不会改变，因此可以像用指纹来确定人一样用衍射花样就可以鉴别多晶物质，一旦未知物质衍射花样给出 d 值和 I/I_1 与已知物质相符就可以确定该物质的相结构。

2. 方法

物相定性相分析的基本方法就是测定待定物质衍射谱上的各个晶面间距 d 及其相对强度 I/I_1，将其与已知物质的衍射花样相对照。为了使物相定性分析切实可行，就必须掌握大量已知物相的衍射谱。汉纳瓦尔特(J. D. Hsnawalt)等首先进行了这一工作，后来美国材料试验学会在1942年出版了第一组衍射数据卡片(ASTM卡片)，此后逐年增编。1969年建立粉末衍射标准联合会(JCPDS)这一国际组织，在各国相应组织的合作下，以每年增加约1500张卡片的形式编辑出版粉末衍射卡组，其中包括新物质和对以往发表资料的修正。

1) JCPDS粉末衍射卡组

图3.1为JCPDS粉末衍射卡片的格式，由图可见，卡片的内容主要由以下几个部分组成：

<table>
<tr><td>d</td><td>1a</td><td>1b</td><td>1c</td><td>1d</td><td colspan="6" rowspan="2">7　　　　8</td></tr>
<tr><td>I/I_1</td><td>2a</td><td>2b</td><td>2c</td><td>2d</td></tr>
<tr><td colspan="5">Rad　λ　Filter　Dia
Cot off　I/I_1
Ref　3</td><td>dÅ</td><td>I/I_1</td><td>hk1</td><td>dÅ</td><td>I/I_1</td><td>hk1</td></tr>
<tr><td colspan="5">Sys　S.G
a_0　b_0　c_0　A　C
α　β　γ　Z　D_x
Ref　4</td><td rowspan="3">9</td><td rowspan="3"></td><td rowspan="3"></td><td rowspan="3"></td><td rowspan="3"></td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td colspan="5">εa　$n\omega\beta$　εr　Sign
2V　D　mp　Color
Ref　5</td></tr>
<tr><td colspan="5">6</td></tr>
</table>

图3.1　JCPDS卡片的格式

(1) 1栏：la、1b和1c三格分别列出粉末衍射谱上最强、次强和再次强这“三强线”的面间距；1d格中是试样衍射谱中的最大面间距(均以Å为单位，1Å=0.1nm)。

(2) 2栏：列出了上述各线条的相对强度I/I_1，其中，以最强线的强度I_1为100。

(3) 3栏：列出了本卡片数据的实验条件。Rad. 为光源，如CuK_α；λ为光源的波长；Filter为滤波片(如Ni)，如果用单色器则应注明mono.；Cut off为所用设备能测到的最大面间距；I/I_1为测量相对强度的方法；Ref. 为本栏和9栏中数据所用的参考文献。

(4) 4栏：物质的晶体结构参数。Sys. 为晶系；S.G. 为空间群；a_0、b_0和c_0为点阵常数，$A=a_0/b_0$，$C=c_0/b_0$，α、β和γ为晶轴间夹角；Z为单位晶胞中化学式单位的数目，对单元素物质是单位晶胞内的原子数，对化合物则是指单位晶胞内的分子数；D_X为用X射线法测定的密度；V为单位晶胞的体积。

(5) 5栏：物质的物理性质。$\varepsilon\alpha$、$n\omega\beta$和$\varepsilon\gamma$为折射率；Sign. 为光学性质的正(+)或负(−)；2V为光轴间夹角；D为密度；mp为熔点；Color为颜色。

(6) 6栏：其他有关说明，如试样来源、化学成分、测试温度、材料的热处理及卡片的代替情况等。

(7) 7栏：试样的化学式及英文名称，化学式后面的数字表示单位晶胞中的原子数，数字后的英文字母表示布拉菲点阵，各字母代表的点阵分别为：C—简单立方、B—体心立方、F—面心立方、T—简单四方、U—体心四方、R—简单菱形、H—简单六方、O—简单正交、P—体心正交、Q—底心正交、S—面心正交、M—简单单斜、N—底心单斜、Z—简单三斜。

(8) 8栏：物质的通用名称或矿物学名称，有机物质则为结构式。右上角的“★”号表示本卡片的数据有高度的可靠性，“○”表示可靠性低，“C”表示卡片数据来自计算，“i”表示强度是计算的，没有符号的简单结构是低可靠性的，而无符号的复杂结构表示可靠性一般。

(9) 9栏：物质的全部晶面间距(d)，晶面指数(实则为干涉面，hkl)及衍射线的相对强度(I/I_1，以最强线的强度I_1为100)。本栏中的一些符号：b—漫散的衍射线、d—双线、n—不是所有资料都有的衍射线、nc—非该晶胞的衍射线、ni—未能指标化的衍射线、β—有β线重叠、np—非给出的空间群所允许的衍射线、tr—痕迹线、+—可能的附加指数。

(10) 10栏：卡片编号，短线前为组号，后为组内编号。

由于JCPDS粉末衍射文件卡片每年以约2000张的速率增长，数量越来越大，人工检索已变得费时和困难。从20世纪60年代后期开始，发展了电子计算机自动检索技术，为方便检索，将全部JCPDS粉末衍射文件卡片上的d值、I值，按不同检索方法要求录入磁带或磁盘之内，建立总数据库，并已商品化。其数据仍像卡片那样分组排列，到1986年已有36组约48000张卡片。从20世纪70年代后期开始，在总数据库基础上，按计算机检索要求，又建立了常用物相、有机物相、无机物相、矿物、合金、NBS、法医等7个子库，用户还可根据自己的需要，建立用户专业范围常用物相的数据库等。近年来，JCPDS数据库分成两级：PDF-Ⅰ级，包括全部PDF卡片的d值、I值、物质名称、化学式，储存在硬磁盘上；PDF-Ⅱ级，除上述数据外，还可以将衍射线的晶面指数、点阵常数、空间群及其他晶体学信息，储存在光盘上，使用相应的软件，未知物相就可以容易地被鉴别出来。尽管后期出版的卡片格式稍有改变，但内容基本相同。

2）粉末衍射卡组的索引

粉末衍射卡片的数量是极大的，要想利用卡片进行定性分析，必须查找索引，经检索后方能取到需要的卡片。目前，为便于对粉末衍射卡片的检索，JCPDS 编辑了几种 PDF 卡片的索引，主要有以下三种：

（1）汉纳瓦尔特(Hanawalt)数字索引　当被测物质的化学成分完全未知时，需用这种索引。此索引用 Hanawalt 法编排衍射数据，即以三强线作为排列依据，按照排在第一位的最强线的 d 值分成若干大组，如 8.00～9.99(±0.10)，3.60～3.74(±0.02)……等(单位为 A)，各大组内按强度第二位的 d 值由大到小排列，每个物质的三强线后面列出其他 5 根较强线的 d 值(按强度顺序)，d 值的下角标是以最强线强度为 10 时的相对强度，最强线的角标为“x”。在 d 值数列后面给出物质的化学式及 PDF 的编号。为了减少由于强度测量值的差别造成的困难，一种物质会多次在索引的不同部位上出现，即当三强线中任何二线间的强度差小于 25%时，均将它们的位置对调后再列入索引。

（2）芬克(Fink)数字索引　在 Fink 法中，取四强线作为检索对象，且其 d 数列的排列是以 d 值大小为序的。在 8 根列入索引的衍射线中取前 4 强线用黑体字印刷，并都放在首位排列一次，改变首位线条的 d 值时，整个数列的循环顺序不变。它的分组和条目的排列方式以及各条目包含的内容与 Henawalt 法相同。表中 I/I_c 为参比强度，是用于定量计算的参数(见定量分析)。

（3）字母索引　当已知被测样品的主要化学成分时，可用字母顺序索引查找卡片。此种索引是按物质化学元素的英文名称第一个字母为序编排，对多元素物质，在主元素后有其他元素给出，名称后列出化学式、三强线的 d 值和相对强度，最后给出卡片号。对多元素物质，各元素都作为检索元素编入。

3）定性相分析

定性相分析的基本方法就是将待测试样的衍射谱与卡片中的标准谱线对照。若试样的化学成分未知，需利用数字索引进行分析，其步骤如下：

（1）首先用粉末照相法或粉末衍射仪法获取被测试样物相的衍射图谱。

（2）通过对所获衍射图谱的分析和计算，获得各衍射线条的 2θ 值、d 值及相对强度大小 I/I_1。在这几个数据中，要求对 2θ 值和 d 值进行高精度的测量计算，而 I/I_1 相对精度要求不高。目前，一般的衍射仪均由计算机直接给出所测物相衍射线条的 d 值。

（3）使用检索手册，查寻物相 PDF 卡片号。根据需要使用字母索引、汉纳瓦尔特索引或芬克索引手册，查寻物相 PDF 卡片号。一般常采用哈纳瓦尔特索引，用最强线 d 值判定卡片所处的大组，用次强线 d 值判定卡片所在位置，最后用 8 条强线 d 值检验判断结果。若 8 条强线 d 值均已基本符合，则可根据手册提供的物相卡片号在卡片库中取出此 PDF 卡片。

若是多相物质的定性分析，则在第 3 步完成后，对剩余的衍射线重新根据相对强度排序，重复第 3 步，直至全部衍射线能基本得到解释。例如，表 3 - 1 为待测试样的衍射数据。先假设表中 3 条最强线是同一种物质，则 $d_1=2.09$，$d_2=2.47$，$d_3=1.80$。估计晶面间距可能误差范围 d_1 为 2.07～2.11，d_2 为 2.45～2.49，d_3 为 1.78～1.822。由汉纳瓦尔特数字索引晶面间距分组可知，d_1 值位于 2.10～2.14 和 2.05～2.09 两个小组内。在检索数字索引时发现在 d_1 的 2 个小组内有多种物质的 d_2 值位于 2.45～2.49 范围内，但没有一种物质的 d_3 值在 1.78～1.82 之间，这意味着待测试样是复相混合物，可能 2.09 和 1.80 两晶面间距是属于一种物质，而 2.47 晶面间距是属于另一种物质的。于是把晶面间距 1.80

当作 d_2，继续在 2.10～2.14 和 2.05～2.09 两个小组中检索 d_2 为 1.78～1.82 范围内的物质。结果发现，没有一种物质的 d_3 落在 1.48～1.52 之间，但有 5 种物质的 d_3 在 1.27～1.29 区间，这说明晶面间距为 2.09，1.80 和 1.28 的三条衍射线可能是待测试样中某相的三强线。现把这 5 种物质的三强线数据与待测试样中某相的数据列于表 3-2，以便比较。

表 3-1 待测试样的衍射数据

d/Å	I/I_i	d/Å	I/I_i	d/Å	I/I_i
3.01	5	1.50	20	1.04	3
2.47	72	1.29	9	0.98	5
2.13	28	1.28	18	0.91	4
2.09	100	1.22	5	0.83	8
1.80	52	1.08	20	0.81	10

表 3-2 与待测试样中某些相的三强线晶面间距符合较好的一些物相

物质	卡片序号	d/Å			相对强度 I/I_i		
待测物质	—	2.09	1.81	1.28	100	50	20
Cu-Be(2.4%Be)	9-213	2.10	1.83	1.28	100	80	80
Cu	4-836	2.09	1.81	1.28	100	46	20
Cu-Ni(79%Cu)	9-205	2.08	1.08	1.27	100	80	80
Ni_3(AlTi)C	19-35	2.08	1.08	1.27	100	35	20
Ni_3Al	9-97	2.07	1.08	1.27	100	70	50

从表 3-2 可以看出，除 Cu 以外，其他 4 种物质都不能满意地吻合。为此，有必要进一步查看 Cu 的完整衍射数据。表 3-3 所示为 4-836 号 Cu 卡片上衍射数据。可见，卡片上 Cu 的每一个衍射数据都与待测相(表 3-1)的某些数据较好地吻合，由此可以确认待测试样中含有 Cu。

表 3-3 4-836 卡片 Cu 的衍射数据

d/Å	I/I_i	d/Å	I/I_i
2.088	100	1.0436	5
1.808	46	0.9038	3
1.278	20	0.8293	9
1.0900	17	0.8083	8

现在需要进一步鉴定待测试样衍射花样中其余线条属于哪一相。首先从表 3-1 的数据中剔除 Cu 的线条(这里假设 Cu 的线条中与另外一些相的线条不相重叠)，把剩余线条另列于表 3-4，并把各衍射线的相对强度归一化处理，乘以因子 1.43，使最强线的相对强度为 100。在剩余线条中，三条最强线是 $d_1=2.47$，$d_2=2.13$，$d_3=1.50$。按上述程序，检索汉纳瓦尔特数字索引中 d 值在 2.45～2.49 的一组，发现剩余衍射线条与卡片顺序号为 5-0667 的 Cu_2O 衍射数据相一致，因此确定出待测试样为 Cu 和 Cu_2O 混合物。

表 3-4　剩余线条与 Cu_2O 的衍射数据

待测试样中剩余线条			5-667 号 Cu_2O 衍射数据	
d/Å	I/I_1		d/Å	I/I_1
	观测值	归一值		
3.01	5	7	3.020	9
2.47	70	100	2.465	100
2.13	30	40	2.135	37
1.50	20	30	1.510	27
1.29	10	15	1.287	17
1.22	5	7	1.233	4
			1.0674	2
0.98	5	7	0.9795	4
			0.9548	3
			0.8715	3
			0.8216	3

4）注意的问题

（1）通常在对试样分析前，应尽可能详细地了解样品的来源、化学成分和工艺状况，仔细观察其外形、颜色等性质，为其物相分析的检索工作提供线索。

（2）尽可能地根据试样的各种性能，在允许的条件下将其分离成单一物相后进行衍射分析。

（3）由于试样为多物相化合物，为尽可能地避免衍射线的重叠，应提高粉末照相或衍射仪的分辨率。

（4）对于数据 d 值，由于检索主要利用该数据，因此处理时精度要求高，而且在检索时，只允许小数点后第 2 位才能出现偏差。

（5）特别要重视低角度区域的衍射实验数据，因为在低角度区域，衍射线对应了 d 值较大晶面，不同晶体差别较大，在该区域衍射线相互重叠机会较小。

（6）在进行多物相混合试样检验时，应耐心细致地进行检索，力求全部数据能合理解释，但有时也会出现少数衍射线不能解释的情况，这可能是由于混合物相中某物相含量太少，只出现一级、二级较强线，以致无法鉴定。

（7）在物相定性分析过程中，尽可能地与其他物相分析实验手段结合起来，互相配合，互相印证。

从目前所应用的粉末衍射仪看，绝大部分仪器均是计算机自动进行物相检索，但其结果必须结合专业人员丰富的专业知识，判断物相，给出正确的结论。

5）电子计算机检索

用手工检索进行多相物质的物相分析是一件相当繁琐费时的工作，然而，将实验结果与标准数据对照，根据一定的判据来进行鉴定是计算机很容易完成的工作，因此从 60 年代就开始发展计算机检索方法。我国已引进并改进了这一技术。PCPDFWIN 是目前国内外较为广泛应用的 PDF 卡片库及检索系统，它包含了当前各组卡片的全部内容，检索系统先进且功能强大。数据库对每种物质都标注其类别，如：无机物、有机物、矿物、金属和合金、炸药、颜料、超导材料、水泥、腐蚀产物、聚合物、药品等；待测物所含的元素、强线(或长线，长线指 d 值最大的衍射线)的面间距、点阵常数、密度、熔点、颜色以及

参考文献等都可作为检索的基础。检索判据可以默认，也可以自行设定，在组合选择判据基础上的复杂搜索，采用 Boolean 逻辑操作，从而减少捡出的卡片数。该系统操作简便，进入系统后，利用菜单栏上的对话框进行选项，输入已知条件后，即可检索。得到的结果是一系列可能存在的物相资料，包括：卡片编号、物质名称、分子式、三强线 d 值及晶系等。输出的卡片数往往远大于试样实际包含的相数，再将测量数据与其对照，点击可能的物相，则输出其 PDF 卡片，以供对照全谱。电子计算机还不能完全代替人的劳动，最终的结果还需分析者根据多方面的资料和知识来确定，但它能大大减轻定性分析的工作量，提高工作效率。

3.1.2 物相定量分析

1. 基本原理

在多相物质中，各相的衍射线强度随其含量的增加而提高，这就使我们有可能根据衍射线的强度做定量分析。1950 年衍射仪发展后，衍射强度的测量既方便又准确，在配有单色器的情况下，其灵敏度有时可优于 1%。目前，X 射线定量相分析的方法已得到很大的发展，钢铁材料的残余奥氏体测定就是其成功应用的一例。如果用衍射仪测量多相物质，其中 J 相的体积分数为 V_J，由第 2 章中公式(2－16)可以得到 J 相的第 i 根衍射线的累积强度 I_{iJ} 为

$$I_{iJ}=\frac{R_{iJ}V_J}{\bar{\mu}_l} \tag{3-1}$$

式中，R_{iJ} 为相对 J 相 i 衍射线的强度因子(或称为物相实验参数)。它包含一些列常数：

$$R_{iJ}=M^2|F|^2e^{-2D}L_PP \tag{3-2}$$

公式(3－1)是物相定量分析的基本公式之一，将其中的 V_J、$\bar{\mu}_l$变换为 J 相在多相物质中的质量百分数 x_J 和平均的质量吸收系数 $\bar{\mu}_m$ 可得

$$I_{iJ}=\frac{R_{iJ}x_J}{\rho_J\mu_m} \tag{3-3}$$

式中，ρ_J 为 J 相的密度。公式(3－1)和式(3－3)均是物相定量分析的基本公式，各种定量相分析方法都是从这两个公式推演出来的。特别指出的是，这两个公式中的 I_{iJ} 是相对累积强度，非绝对衍射强度。即使强度因子、吸收系数和密度都可以计算或测得，但是也不可能只用一根衍射线来求得物相的含量。

2. 分析方法

定量相分析的基本方法就是将待测相的一根衍射线的强度与一根作为参考线条的强度相对比，以便能用相对强度借助于公式(3－1)或式(3－3)计算相的含量。相对强度可以任意单位度量。常用的定量相分析方法有：直接对比法、内标法、外标法和无标样法。

1) 直接对比法(或称为强度因子计算法)

直接对比法是以待测试样中某一相的一根衍射线作为参考线条。如果多相物质中含有 N 相，每相各选一根不相重叠的衍射线，测定其衍射强度 $I_J(J=1\sim N)$，计算其强度因子 R_j，取第 1 相的衍射线为参考线条，根据公式(3－1)可得

$$V_1=\frac{I_1}{R_1}\bigg/\sum_{J=1}^{N}\frac{I_J}{R_J}=\left(\frac{R_1}{I_1}\sum_{J=1}^{N}\frac{I_J}{R_J}\right) \tag{3-4}$$

可见，用公式(3－4)就可以求出 N 相物质中各相的含量。此公式应用的条件是多相物质中的各相均为已知结构的晶态物质，而且强度因子计算中所需数据都可以获得。直接对比法

在钢的残余奥氏体测定中得到了普遍应用。如果经淬火处理的钢只包含马氏体(M)和残余奥氏体(A)，那么就是简单的两相物质，计算各相选定线条的强度因子，测定相应线条的累积强度，就可由下式计算残余奥氏体含量 V_A：

$$V_A=\frac{I_A}{R_A}\Big/\left(\frac{I_A}{R_A}+\frac{I_M}{R_M}\right)=1\Big/\left(1+\frac{R_A}{R_M}\cdot\frac{I_M}{I_A}\right)=1\Big/\left(1+G\frac{I_M}{I_A}\right) \tag{3-5}$$

式中，$G=R_A/R_M$，R_A 为残余奥氏体(A)的强度因子，R_M 为马氏体的强度因子。常用该项测定的奥氏体、马氏体线对有：$\{200\}_A$、$\{200\}_M$，$\{220\}_A$、$\{200\}_M$，$\{311\}_A$、$\{200\}_M$，$\{200\}_A$、$\{211\}_M$，$\{200\}_A$、$\{211\}_M$，$\{311\}_A$、$\{211\}_M$ 等。如果钢试样的衍射谱中有明显的碳化物峰，且碳化物的成分、结构已知，强度因子可以计算，那么可用公式(3-4)计算含量 V_c 和残余奥氏体量。另外，也可用其他简便的方法(如定量金相法)确定 V_c，再将从公式(3-5)算得的残余奥氏体量乘以($1-V_c$)就可以得到它的真实含量。直接对比法适用于计算成分、结构较为简单的块状试样中各相的体积百分比。这主要是由于强度因子计算需较大的工作量，有时一些物理常数难以获得，所以强度因子就无法计算。对要求测定各相质量百分数的粉末试样也是不适用的。

2）内标法

内标法是把一定量的标准物质(不包括待测试样)作为内标混入待测粉末中构成复合试样，测量此试样的衍射谱，以内标物的一根衍射线作为参考线条来计算物相含量。这种方法避免了强度因子的计算，能适用于粉末试样的定量。

(1) 内标法(1948 年 Alexander)。复合试样由待测试样和内标相(S)组成，测定复合试样的衍射谱，得到待测相(J)和内标相的各一根衍射线的强度 I'_{iJ} 和 I_{kS}，将其代入下式就可以得出待测相(J)在原试样中的质量百分数 x_J：

$$x_J=\frac{x'_J}{1-x_S}=\frac{R_{kS}}{R_{iJ}}\times\frac{\rho_J}{\rho_S}\times\frac{x_S}{1-x_S}\times\frac{I'_{iJ}}{I_{kS}}=K'\frac{I'_{iJ}}{I_{kS}} \tag{3-6}$$

式中，x'_J 为复合试样中 J 相的重量百分数；R_{kS} 和 R_{iJ} 分别为内标相和待测相的密度；ρ_S 为内标相的密度；ρ_J 为待测相的密度；x_S 为内标相在复合试样中的质量百分数；I'_{iJ} 为复合试样中 J 相 i 衍射线的强度；I_{kS} 为内标相 S 的 k 衍射线强度。由公式(3-6)表明，对一定的复合试样，K'为一常数，即

$$K'=\frac{R_{kS}}{R_{iJ}}\times\frac{\rho_J}{\rho_S}\times\frac{x_S}{1-x_S} \tag{3-7}$$

式中，x_J 与 I'_{iJ}/I_{kS} 呈线性关系，其中 I'_{iJ} 和 I_{kS} 可以由实验测得，而 K'则是用制备定标曲线的方法获得的，其步骤如下：(Ⅰ)制备一系列复合标样，其相组成与待测物质相同，但待测相(J 相)的含量(x_J)不同，它们都加入相同百分数 x_S 的内标物质；(Ⅱ)测定出各复合标样的 I'_{iJ} 和 I_{kS}，绘制出 I'_{iJ}/I_{kS}—x_J 的关系图(如图 3.2 所示)，这就是内标法的定标曲线(或工作曲线)，它应是一条直线，其斜率 K'可用最小二乘方法求出。

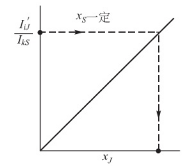


图 3.2　内标法的定标曲线

在利用定标曲线进行定量分析时，应在待测粉末试样中加入与上述系列复合标样相同的 x_S，并以与定标曲线相同的条件测定 I'_{iJ}/I_{kS}，利用定标曲线或 K'和公式(3-6)就可求得待测粉末中的 x_J。内标物质应具有稳定的化学性质，易于制成细粉，能与其他物质均匀混合，当然应该是待测物质所不包含且与待

测物衍射谱不相重叠的衍射谱。常用的内标物质有 MgO、SiO_2、NaCl 等。

(2) K 值法(也称基体消去法，1974 年 F. H. Chung)。内标法的制备定标曲线是一件细致而费时的工作，适合于同一类物质大量试样的定量分析。为免除每做一种新物质的定量分析就必须单独标定的麻烦，Chung 提出了一种标准化了的内标法，即 K 值法。K 值法的出发点就是用标准化的实验对每一种物质都求出一个实验参数，由此参数能计算 K' 中的常数项$\frac{R_{iJ}}{R_{kS}}\cdot\frac{\rho_S}{\rho_J}$。由公式(3－6)就可以获得当 $x_J'=x_J$时，也就是 J 相与 S 相以 50%∶50%配比制成标样，这两相的衍射线强度比则为一常数，即

$$\left(\frac{I_{iJ}'}{I_{kS}}\right)=\frac{R_{iJ}}{R_{kS}}\cdot\frac{\rho_S}{\rho_J} \tag{3-8}$$

如果取物质 C 为参考物，将其与其他各种物质都配成等量比的参考混合物(比如：$x_C=x_S=0.5$，$x_C=x_J=0.5$，…)，测量这些参考混合物的衍射强度(一般均取各相的最强线)，求其强度比为

$$\left(\frac{I_S}{I_C}\right)_{50}=\frac{R_S}{R_C}\cdot\frac{\rho_C}{\rho_S}=K_S$$

$$\left(\frac{I_J}{I_C}\right)_{50}=\frac{R_J}{R_C}\cdot\frac{\rho_C}{\rho_J}=K_J$$

由于都取各相衍射谱中的最强线，因此公式中略去表示衍射线的脚标，所得到强度比称其为参比强度 K_S，K_J，…。将此参比强度相比较就可得到我们需要的常数，即

$$\frac{K_S}{K_J}=\frac{R_S}{R_J}\cdot\frac{\rho_J}{\rho_S}$$

将上式代入公式(3－6)可得

$$x_J=\frac{K_S}{K_J}\times\frac{x_S}{1-x_S}\times\frac{I_{iJ}'}{I_{kS}} \tag{3-9}$$

公式(3－9)是 K 值法的基本公式。目前，许多物质的参比强度已经测出，并在 I/I_C 的标题下列入 PDF 索引中，该数据均以 $\alpha-Al_2O_3$ 为参考物质，并取各自最强线计算参比强度。在实测中，若取参考物质作为内标，那么公式(3－9)可简化为

$$x_J=\frac{1}{K_J}\times\frac{x_C}{1-x_C}\times\frac{I_J'}{I_C} \tag{3-10}$$

上式中略去了表示衍射线的下脚标。Chung 还从 K 值法推演出一种被他命名为绝热法的定量相分析法。K 值法的特点是不需加任何内标物就可由一张衍射谱求出所有相的含量，前提条件是各相均为晶态，参比强度均已知且各相的最强衍射线都不重叠。绝热法的基本公式如下：

$$x_1=\left(\frac{K_1}{I_1}\sum_{J=1}^{N}\frac{I_J}{K_J}\right)^{-1} \tag{3-11}$$

式中，N 为多相物质中的相数，由此式可知用该式可以计算所有相的含量。

K 值法简单、可靠、易掌握，且应用普遍，我国已针对 K 值法制定了国家标准，并从试样制备、测试条件等方面提出了具体要求，分析了影响测量精度的因素。

(3) 增量法(1958 年 Copeland 和 Bragg)。增量法是一种巧妙的内标法，只适用于少量或单个粉末试样的定量分析。此法不需要计算强度因子，也不必已知参比强度。该方法是在试样中加入待测相分 J 一个增量 Δx_J，制成混合试样。以另一相 L 的一根衍射线为参考

线条来计算原试样中J相的含量x_J，其计算公式为

$$\frac{I'_{iJ}}{I_{kL}}=C'(x_J+\Delta x_J) \tag{3-12}$$

式中，I'_{iJ}和I'_{kL}分别为混合试样中J相和L相的一个衍射线的强度；x_J为原样中J相的含量；x_L为L相的含量；$C'=\frac{R_{iJ}}{R_{kL}}\cdot\frac{\rho_L}{\rho_J}\cdot\frac{1}{x_L}$。很明显，公式(3-12)中的强度比$I'_{iJ}/I'_{kL}$与$\Delta x_J$呈线性关系，如图3.3所示。取2个含有不同$\Delta x_J$的混合试样，测量强度比就可以得到图中的直线，直线与Δx_J轴的交点就是$-x_J$。如果取多个混合试样测量后，将测点作直线拟合可以减小误差。增量法不必加入其他内标物，免除了待测物衍射线条被重叠的困扰；利用增量还能提高测定的灵敏度，当待测相的含量低时，用此法效果明显。为了提高准确度，可取多根衍射线求解。

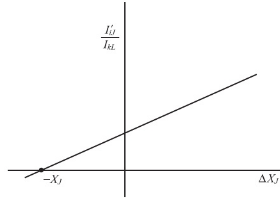


图3.3　增量法中强度比与Δx_J关系示意图

3）外标法(1953年Leroux)

外标法是一种参考物质不与被测物质相混合的标样法，当被测物质是简单的二相系时，此参考物质是与待测相完全相同的纯物质，以其衍射线为参考线条。则1相的含量由下式计算：

$$x_1=\frac{1}{\frac{\mu_{m1}}{\mu_{m2}}\left[\frac{(I_{i1})_0}{I_{i1}}-1\right]+1} \tag{3-13}$$

式中，μ_{m1}、μ_{m2}分别为1相和2相的质量吸收系数；$(I_{i1})_0$、I_{i1}分别为纯1相和待测试样中1相的i衍射强度。只要各相的质量吸收系数已知，对于纯相而言，在完全相同的条件下测量外标和待测物的衍射谱就可计算其相组成。若二相吸收系数相等，公式(3-13)就可以简化为

$$x_1=\frac{I_{i1}}{(I_{i1})_0} \tag{3-14}$$

该法对μ_m高的微量相的分析是有利的。这主要是由于μ_{m1}/μ_{m2}很大，即使x_1很小也能得到相当大的$\frac{I_{i1}}{(I_{i1})_0}$值。对$N$相物质也能应用外标法，其外标物是纯$N$个相的等量混合物，即$x_1:x_2:\cdots:x_N=1:1:\cdots:1$，取该混合试样中各相互不重合的衍射线，以1相的一根衍射线作为参考线就可以得到以下联立方程：

$$\begin{aligned}\frac{I_2}{I_1}&=\left(\frac{I_2}{I_1}\right)_{1:1}\frac{x_2}{x_1}\\\frac{I_3}{I_1}&=\left(\frac{I_3}{I_1}\right)_{1:1}\frac{x_3}{x_1}\\&\vdots\\\sum_{J=1}^{N}x_J&=1\end{aligned} \tag{3-15}$$

式中，$\left(\frac{I_i}{I_1}\right)_{1:1}$为混合试样中$i$相与1相的衍射强度比。通过解上列方程组就可以得到N相

的含量。该法不需要计算强度因子也不需要制备工作曲线，甚至不必已知吸收系数。混合试样和两个试样以完全相同的条件测量就可以得到N相组成，其条件是可以得到所有的纯相。

4）无标样相分析法

无标样相分析法不需计算强度因子，也不需内标、外标及参比强度，而是以每个相的衍射线都作为参考线条来进行定量分析的。条件是已知各相(均为晶态)的质量吸收系数；当试样为 N 相时，需有 N 个相组成相同而含量不同的待测试样。下式即为此法的求解方程组：

$$\begin{aligned} &\sum_{J=1}^{N}\mu_{mJ}\left(1-\frac{I_{JA}}{I_{JB}}\right)x_{JB}=0 \\ &\sum_{J=1}^{N}\mu_{mJ}\left(1-\frac{I_{JC}}{I_{JB}}\right)x_{JB}=0 \\ &\vdots \\ &\sum_{J=1}^{N}x_{JB}=1 \end{aligned} \tag{3-16}$$

该方程组包含了 N 个方程，是以试样B的衍射线为参考线的，因此可以得到 N 个方程组包括 N^2 个方程，解出 N^2 个质量百分数。

如果已知各个试样的质量吸收系数 $\bar{\mu}_{mA}$，$\bar{\mu}_{mB}$，…，可以推得无标法的另一种形式：

$$\begin{aligned} &\sum_{J=1}^{N}\frac{I_{JA}}{I_{JB}}\frac{\mu_{mA}}{\mu_{mB}}x_{JB}=1 \\ &\sum_{J=1}^{N}\frac{I_{JC}}{I_{JB}}\frac{\mu_{mC}}{\mu_{mB}}x_{JB}=1 \\ &\vdots \\ &\sum_{J=1}^{N}x_{JB}=1 \end{aligned} \tag{3-17}$$

如果各相及各个试样的吸收系数均是未知的，那么可以将两个试样以1∶1的比例制成混合试样。其目的是消除公式(3-17)中的吸收系数相，因此可以推导出下列方程组：

$$\begin{aligned} &\sum_{J=1}^{N}\frac{I_{JA}}{I_{JB}}\frac{I_{JB}-I_{J(A+B)}}{I_{J(A+B)}-I_{JA}}x_{JB}=1 \\ &\sum_{J=1}^{N}\frac{I_{JC}}{I_{JB}}\frac{I_{J(C+B)}}{I_{J(C+B)}-I_{JC}}x_{JB}=1 \\ &\vdots \\ &\sum_{J=1}^{N}x_{JB}=1 \end{aligned} \tag{3-18}$$

2. 定量相分析法应注意的问题

定量相分析基于衍射强度的测定，而影响强度的因素是多方面的，必须在测试条件、方法及试样制备等方面给予特殊的关注。

1）测试方法和条件

定量分析多用衍射仪法，因它能快速、准确、方便地获得衍射线的累积强度。但因衍射仪法中各衍射线不是同时测定，所以要求衍射仪有高度的稳定性，例如综合稳定度优于

1%；为获得良好的峰形，定量分析时多用阶梯扫描，选用小的步宽和较长的停留时间，若采用连续扫描，则取 0.5°/min 或 0.25°/min 的慢速，时间常数取(2～4)s。图 3.4 是用连续扫描进行钢中残余奥氏体测定时的一组衍射线。衍射峰的累积强度可取任意单位。测算各衍射峰背底以上的净强度常用的方法有：①积分强度测定法：用计算机控制的全自动衍射仪可以总计数的方式给出扣除背底后衍射峰的累积强度。②面积法：以衍射峰的净峰面积数(图中的格子线部分)为累积强度。可用求积仪、称重法(将峰形剪下，在精密天平上称重)或数峰形所覆盖的格子数得到衍射峰的面积数，也可用衍射峰的半高宽和净峰高度的乘积(十字相乘法)作为累积强度的近似值。

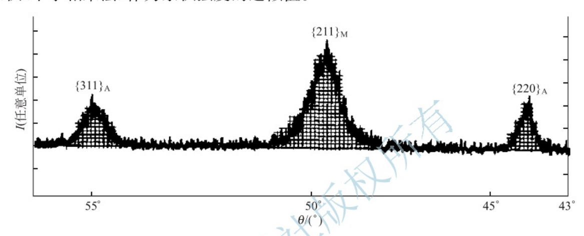


图 3.4　残余奥氏体测定衍射谱

2）试样的要求

首先试样应有足够的大小和厚度，使入射线的光斑在扫描过程中始终落在试样表面以内且不穿透试样。另外，试样的颗粒度、晶粒度、显微吸收和择优取向也是影响定量分析的重要因素。粉末试样的颗粒度应满足下式：

$$|\mu_i - \overline{\mu_l}|R \leqslant 100 \tag{3-19}$$

式中，μ_i 为待测相的吸收系数；$\overline{\mu_l}$ 为试样的平均线吸收系数；R 为颗粒半径。颗粒尺寸的许可范围是(0.1～50)μm。控制颗粒度的目的一方面是为了获得良好、准确的线形，颗粒过细则衍射峰漫散；颗粒(或晶粒)过粗则衍射环不连续及测量误差大。控制颗粒度的另一个目的是减少显微吸收引起的误差。衍射强度公式中的吸收系数是混合物的平均线吸收系数，如对 $\alpha+\beta$ 二相混合物，计算 α 相的衍射强度时，入射线到达 α 相前及衍射线离开 α 相到穿出晶体这两段路程上，按平均吸收系数计算是恰当的，而在 α 相内部，吸收系数是 $\mu_{m\alpha}$，如果 $\mu_{m\alpha} \gg \mu_{m\beta}$ 且 α 相粒子远大于 β 相粒子时，α 相的衍射强度将明显低于计算值，此即显微吸收效应。各相吸收系数相差越大，颗粒要求越细。择优取向是多晶体中各晶粒的取向向某些方位偏聚的现象，即产生了“织构”，这种现象使各 hkl 的衍射强度比例反常，与计算强度不符，造成定量分析的结果失真。“织构”主要存在于块状试样中，在颗粒非等轴状的粉末样品中也会出现。为减少和消除其影响，可采取如下措施：①多线对法：对织构不很严重的样品，取多线对测算某相含量，数值必有不同，取它们的平均值为结果。②用反极图修正衍射强度由反极图法求测各衍射面的轴密度 W_{hkl}，以计算无序取向的衍射强度，即

$$I_{hkl} = \frac{I'_{hkl}}{W_{hkl}} \tag{3-20}$$

式中，I'_{hkl} 为织构试样实测的 hkl 衍射强度；I_{hkl} 为无序取向的衍射强度。③利用两相间的

取向关系，取相应的线对作定量计算。比如钢中奥氏体和马氏体存在贝茵取向关系如下：$[110]_M//[100]_A$，$[010]_M//[110]_A$。因此，可选 $[110]_M[200]_A$ 或 $[210]_M[220]_A$ 线对做定量计算。④试样倾转法是首先由 Miller 提出的。在用衍射仪测定强度时，使试样绕表面法线做 β 旋转，转速 120～180 周/分，同时绕垂直于测角器轴的水平轴 α 倾动，倾角为±60°，频率约 56 次/分。试样的旋转和倾动使各方位取向的晶粒都有机会进入衍射位置，对织构有显著的修正作用，同时也减小了粗晶的影响。此法需特殊的附件，安装在衍射仪轴上，赋予试件特定的运动。⑤将有织构的样品加工成五棱柱形，分别在各棱面和底面上做定量测定后取平均值，也可达到减小择优取向影响的目的。粉末试样也会存在择优取向，特别是颗粒粗大且具有特殊形状(如针状、片状等)时，更为突出。此时除应使颗粒足够细小，还应采用特殊的制样方法，如用“粗面背装法”，即将试样框正面朝下放在砂纸上(约为 300 目)，下垫平板玻璃，将试样粉末填入试样框孔内，从背面压实，把试样和砂纸接触的面作为测试面，以避免颗粒的有序排列。

3.2 点阵常数的精确测定

点阵常数是晶体物质的主要结构参数，它与晶体中原子间的结合能直接相关；点阵常数的变化反映了晶体成分、受力状态及其空位浓度等的变化。因此，点阵常数的精确测定在研究晶体缺陷、固溶体溶解度曲线的测定、热膨胀系数的测定和真实密度的测量等方面得到了应用，避免了空隙和微裂纹等缺陷的影响，而且通过点阵常数的变化测定弹性应力已经发展为一种专门的技术。

3.2.1 点阵常数的测定方法

由于点阵常数随各种条件变化而变化的数量级很小，通常约为 10^{-5} nm，因而对点阵常数应进行精确地测定。目前，点阵常数的精确测定的主要步骤如下：

(1) 拍摄待测试样的粉末衍射相(照相法或衍射仪法)；

(2) 根据各衍射线的衍射角计算晶面间距 d_{hkl}；

(3) 标定各衍射线的指数 hkl(指标化)；

(4) 由 d_{hkl} 及相应的 hkl 计算点阵常数；

(5) 消除误差得到精确的点阵常数值。

上述步骤中(3)和(5)是本章重点介绍的内容。在计算点阵常数之前，必先完成物相的定性分析。若 PDF 未能给出 hkl 指数，则须对衍射花样进行指标化。

1. 立方晶体衍射花样的指标化

对于立方晶体而言，其衍射角 θ、晶面指数 hkl 和点阵常数 a 之间的关系为

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2+k^2+l^2) \tag{3-21}$$

对于不同的晶面$(h_1k_1l_1)$，$(h_2k_2l_2)$，…，$(h_nk_nl_n)$必须要满足下列公式：

$$\begin{aligned}\sin^2\theta_1 : \sin^2\theta_2 : \cdots : \sin^2\theta_n &= (h_1^2+k_1^2+l_1^2) : (h_2^2+k_2^2+l_2^2) : \cdots : (h_n^2+k_n^2+l_n^2) \\ &= m_1 : m_2 : \cdots : m_n\end{aligned} \tag{3-22}$$



式中，$m=h^2+k^2+l^2$，n 为自然数。该公式表明：在波长一定的条件下，同一个立方物相的衍射线，其半衍射角正弦的平方比可化为一系列整数比，这些整数应是三个整数的平方和，即 $h^2+k^2+l^2$。因此，在该数列中不应出现下列“禁数”：7、15、23、28、……，这主要是这些数不能写成三个整数的平方和。对于简单物质，如单质或无序固溶体，从其衍射花样得出 m 数列后就可以确定其点阵常数，再由 m 值推得相应的 hkl 完成花样的指标化。

2. 非立方晶体粉末衍射花样的指标化

对于非立方晶体，其有两个或两个以上不相等的点阵常数，比如四方和六方晶系的晶面间距公式：

$$\text{四方晶系：}\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}=\frac{1}{a^2}\left[(h^2+k^2)+\frac{l^2}{(c/a)^2}\right]$$

$$\text{六方晶系：}\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3}\cdot\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}=\frac{1}{a^2}\left[(h^2+hk+k^2)+\frac{l^2}{(c/a)^2}\right]$$

对于非立方晶体，确定指标的工作变得复杂化了，为此需要建立一套图解法和解析法。这里介绍常用于四方和六方晶系的荷尔-戴维(Hull－Davey)图表。由上列公式可知，任意两晶面的 $2\lg d$ 之差与 a 和 c 的绝对值无关，仅决定于 c/a 及面指数 hkl。图 3.5 为四方点阵的 Hull－Davey 图表，横坐标为$\left[(h^2+k^2)+\frac{l^2}{(c/a)^2}\right]$，取对数分度，纵坐标为 c/a。图上每根曲线都表示在一定的指数 hkl 下，$\lg\left[(h^2+k^2)+\frac{l^2}{(c/a)^2}\right]$随 c/a 变化。该图表的实用价值在于：当 c/a 比一定时，两曲线的水平距离等于两个相应晶面间距对数差的 2 倍，由此可以得到 Hull－Dayey 图表标定指数的方法：①计算衍射花样上各线条的 d 值，把它们按图 3.5 中的 d 值刻度标注在一根纸条的边缘上；②将纸条边缘平行于横坐标放在 Hull－Dayey 图表上，上下左右平

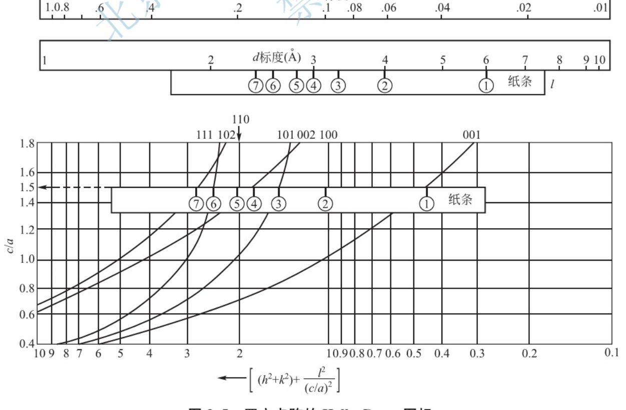


图 3.5　四方点阵的 Hull－Davey 图标

移，使纸条上标注的记号与图表上的曲线符合，这时线条的指标就由相符的曲线给出，纸条边缘所处的纵坐标位置，即为被测物质 c/a 的近似值。图中表示的是化合物 KH_2PO_4 晶面间距在 Hull - Dayey 图表上符合的情况。六方晶系的 Hull - Dayey 图表在原理和方法上与四方晶系完全相同，只是其横坐标为$\frac{4}{3}\left[(h^2+hk+k^2)+\frac{l^2}{(c/a)^2}\right]$的对数。

3.2.2 误差分析

点阵常数是由 d 值计算的，所以其误差决定于 d 的测量精度。布拉格方程表明：d 值的误差来源于 X 射线的波长和衍射角的误差，X 射线的波长已精确到 10^{-7} nm，其误差可忽略不计，所以仅需考虑衍射角的误差。根据布拉格方程的微分式：

$$\text{当 } \Delta\lambda=0,\quad \frac{\Delta d}{d}=-\cot\theta\Delta\theta \tag{3-23}$$

此式说明，d 值的相对误差决定于所选衍射线的位置 θ 及 θ 的测量误差 $\Delta\theta$。显然，在 $\Delta\theta$ 一定的条件下，选取的 θ 角越大，d 值的误差越小。所以，为了提高点阵常数的测量精度，除应选取高角度线条测算外，还要提高衍射角的测量精度。

1．衍射角测量误差的来源

1）德拜-谢乐法

德拜-谢乐法中衍射角的误差来源是：相机半径误差、底片收缩、试样位置偏离相机轴心及试样的吸收。底片收缩误差可用不对称法安装底片的方法解决，由其他误差的综合结果得到 d 值相对误差 $\Delta d/d$ 为

$$\frac{\Delta d}{d}=K\cos^2\theta \tag{3-24}$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a}=\frac{\Delta d}{d}=K\cos^2\theta \tag{3-25}$$

式中，K 为常数项，对于每一个实验是一个确定的因数。Nelson 和 Riley 以及 Taylor 和 Sinelair 等研究了不同吸收性质的试样就可以得出更为严格的误差表达式：

$$\frac{\Delta d}{d}=K\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right) \tag{3-26}$$

式中，$\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$称为 $N-R$ 函数。

2）衍射仪法

衍射仪使用方便且可以达到相当高的精确度，但因其间接记录衍射谱，造成误差分析的困难和复杂性。测定点阵常数的系统误差来源有如下几方面：

(1) 仪器误差　仪器未能很好校准，比如 X 射线管焦点位置、试样基准面及 2θ 位置、计数管扫描平面的水平、计数管与试样转动角速度比的准确性等；

(2) 入射线引起的误差　入射线的色散(非单一波长，有两个波长范围)和角度因子共同作用使线形不对称、入射线的发散等；

(3) 试样引起的误差　试样是平板状，不能与聚焦圆重合而散焦、试样表面与衍射仪轴不重合、试样对 X 射线有一定的透明度，吸收系数越小 X 射线穿透越深，相当于试样表面偏离衍射仪轴；

（4）测试方法引起的误差　连续扫描时由于扫描速度、记录仪时间常数、记录纸角度标记等造成衍射角误差；

（5）定峰法　衍射仪法从仪器测得的强度曲线确定峰位，需合理选择定峰法：①当衍射峰很尖锐时，直接取峰顶的角度位置为峰位；②当衍射峰较漫散且峰形中部以上较对称时，可用弦中点法，即在背底以上最大强度的40%～80%段内，每隔10%的最大强度取一弦中点，以各弦中点角位置的算术平均值为峰位。

2. 精确测定点阵常数的方法

目前，常用于减少和消除误差的方法包括：精确的测试技术、内标法和测试结果的数据处理方法。

1）精确的测试技术

根据德拜-谢乐法误差来源的分析，从试样、设备和测试方法等方面限制误差的产生，就可得到相当高精度的点阵常数值。斯特劳曼尼斯（M. E. Sttaumanis）等对精确试验提出了一系列应达到的要求：

（1）相机　相机直径应大于57.3mm，入射光阑直径小于0.5nm，采用不对称法安装底片（用单面乳胶底片）；

（2）试样　取用直径小于0.1mm的Be－Li－B玻璃（对X射线“透明”）细丝，将试样细粉粘于其上，制成直径小于0.8nm的试样，以减少吸收的影响；

（3）试样安装　用读数显微镜观察并调整试样，使其轴高度准确地与相机轴重合（偏心小于0.01nm），以限制试样偏心误差；

（4）底片测量　线对间距的测量精度应达0.01mm（对应相机直径57.3mm），为此需使用有相应精度的比长仪，测量3～6次取平均值；

（5）在整个曝光和测量过程中应保持环境温度恒定，其允许波动范围在±0.1℃以内；

（6）测算的点阵常数应作折射修正，假设物质的折射率$n=1-\delta$，式中δ表达式为

$$\delta=2.71\times10^{-6}\lambda^2\rho\frac{\sum Z}{\sum A} \tag{3-27}$$

式中，λ为波长；ρ为物质的密度；$\sum A$为一个晶胞内的总原子数；$\sum Z$为一个晶胞内的总电子数。如果其他所有系统误差均已消除的点阵常数为a_0，再经折射修正的点阵常数为a_{0C}，对于立方晶系则有

$$a_{0C}=a_0(1+\delta) \tag{3-28}$$

严格地应用斯特劳曼尼斯法应选取$\theta>80°$的衍射线计算点阵常数，加以折射修正就可以得到精确到$0.5\times10^{-5}(\Delta a/a)$的点阵常数值。

2）内标法

内标法则是较为简便且能达到相当精度的方法。内标法就是用一种已知精确点阵常数的物质来标定底片或衍射谱，选用的标准物质一般是Si、SiO_2，对点阵常数较大的物质则用结晶良好的As_2O_3（立方晶体，$a=1.10743$nm）。如果试样是粉末，就将标样与待测试样均匀混合，若试样为块状，可将标样嵌入试样表面的凹槽内，其表面与试样表面齐平。将这种试样用德拜法或衍射仪法测量，试样和标样的衍射线条将同时出现在衍射谱上，用定性方法将其区分。根据标样已知的精确点阵常数计算标准的面间距d_{SC}。再测定衍射谱上标样的各衍射角θ_S及待测试样的衍射角θ。假设试样各衍射线对应的面间距为d，根据布拉格方程有

$$d=\frac{\sin\theta_S}{\sin\theta}d_{SC} \tag{3-29}$$

按上式，根据计算的 d_{SC}、测量的 θ_S 及 θ 来计算 d 值就是经内标修正的了(应取与 θ 相近并能明确分离的 θ_S 计算)。也可由计算的 d_{SC} 和测量的 θ_S，制备 $1/d_{SC}\sim\sin\theta$ 标定直线(或建立直线方程)，将侧得的 θ 代入求得对应的 d 值(见图 3.6)。内标法的缺点是其精度受内标物本身点阵常数精度的限制。

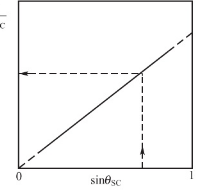


图 3.6　$1/d_{SC}\sim\sin\theta$ 标定直线

3) 测试结果的数据处理

根据系统误差的规律性及偶然误差的统计分布特点，使我们能通过数据处理的方法消除其影响得到精确的点阵常数值。

(1) 图解外推法。公式(3-24)和式(3-26)表明 d 值的相对误差与 θ 的函数呈直线关系，这一函数 $f(\theta)$ 称外推函数，其特点是在 $\theta=2\pi$ 时，$f(\theta)=0$。对立方晶体，$\Delta d/d=\Delta a/a$，则有公式(3-25)的关系式。设 a_0 是精确的点阵常数值，$\Delta a=a-a_0$，当 Δa 很小时，可认为 $\Delta a/a=(a-a_0)/a_0$，则

$$a_i=a_0+a_0K\cos^2\theta_i \tag{3-30}$$

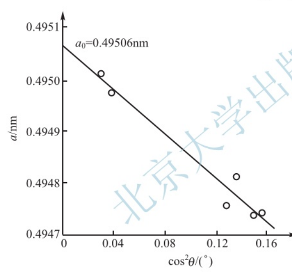


图 3.7　铅的 $a\sim\cos^2\theta$ 外推直线

式中，a_i 为在各 θ_i 角度的衍射线算得的点阵常数。由这些测量值绘出 $a_i\sim\cos^2\theta_i$ 关系，用直线外推法求得相应于 $\cos^2\theta_i=0$ 时的点阵常数，即 a_0，图 3.7 为按表列数据绘制的 $a\sim\cos^2\theta$ 外推直线。为提高外推法的精度，应尽可能取较多的高角区线条(对 $f(\theta)=\cos^2\theta$，$\theta>60°$；对 $N-R$ 函数，$\theta>30°$)，且在 $\theta\geq80°$ 处至少有一根可靠的衍射线。为此，一般应用未经滤波的辐射，以便 K_β 线亦参加衍射，还可用特殊的合金靶或用不同靶的光管两次曝光的方法，增加高角区衍射线。用衍射仪测定点阵常数时，运用外推法需特别慎重。因由仪器调整、测量记录系统滞后以及入射线垂直发散等造成的误差都不能用外推法消除，所以应在这些因素得到控制后才能应用。表 3-5 列出铅的粉末花样数据。

表 3-5　铅的粉末花样数据

线号	辐射	$\theta/(°)$	hkl	$\cos^2\theta$	$a/0.1\text{nm}$
1	$K_{\alpha1}$	67.080	531	0.1517	4.9477
2	$K_{\alpha2}$	67.421	531	0.1474	4.9476
3	$K_{\alpha1}$	69.061	600	0.1277	4.9485
4	$K_{\alpha2}$	69.467	600	0.1230	4.9475
5	$K_{\alpha1}$	79.794	620	0.0314	4.9500
6	$K_{\alpha2}$	80.601	620	0.0267	4.9503

注：试样：Pb(光谱纯)，温度：25℃，辐射：CuK_α；
相机：Debye 相机(直径 114.6mm)，不对称装法。

对非立方晶体，比如六方和四方晶系，其面间距决定于 a 和 c 两个参数，需从 $00l$ 线条求 c，从 $hk0$ 线条求 a，分别应用外推法求 a_0 和 c_0。显然，这需要较大线性区的外推函数，若在 $\theta \geqslant 80°$ 处无适当衍射线时，则难以用外推法求得精确的点阵常数值。

(2) 最小二乘法。用图解外推法求测精确的点阵常数值，由于偶然误差的存在，人工描绘外推直线有其不唯一性，为消除这种人为因素的影响，可用最小二乘方法作直线拟合，求出最佳的外推直线，将偶然误差减至最低。Cohen 以 $\sin^2\theta$ 作为求最佳值的对象(因 θ 是直接测量数据)，求出 $\Delta\sin^2\theta$ 的表达式，代入布拉格方程，列出一组正则方程，解此方程组，计算出精确的点阵常数值。对立方晶系，其计算式如下：

$$A=\frac{\sum_{i=1}^{n}(\alpha_i\sin^2\theta_i)\times\sum_{i=1}^{n}\delta_i^2-\sum_{i=1}^{n}(\delta_i\sin^2\theta_i)\times\sum_{i=1}^{n}(\alpha_i\delta_i)}{\sum_{i=1}^{n}\alpha_i^2\sum_{i=1}^{n}\delta_i^2-\left[\sum_{i=1}^{n}(\alpha_i\delta_i)\right]^2} \tag{3-31}$$

由 A 可计算立方晶体的 a_0：

$$a_0=\frac{\lambda}{2\sqrt{A}} \tag{3-32}$$

式中，$a_i=h_i^2+k_i^2+l_i^2$，$\delta_i=\sin^2 2\theta_i$，$n$ 为所取的衍射线数。若取 $N-R$ 外推函数，则

$$\delta_i=\sin^2 2\theta_i\left(\frac{1}{\sin\theta_i}+\frac{1}{\theta_i}\right)。$$

对非立方晶系，如四方和六方晶系，需解三元线性方程组：

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^{n}\alpha_i\sin^2\theta_i &= A\sum_{i=1}^{n}\alpha_i^2+C\sum_{i=1}^{n}\alpha_i\gamma_i+D\sum_{i=1}^{n}\alpha_i\delta_i\\
\sum_{i=1}^{n}\gamma_i\sin^2\theta_i &= A\sum_{i=1}^{n}\alpha_i\gamma_i+C\sum_{i=1}^{n}\gamma_i^2+D\sum_{i=1}^{n}\gamma_i\delta_i\\
\sum_{i=1}^{n}\delta_i\sin^2\theta_i &= A\sum_{i=1}^{n}\alpha_i\delta_i+C\sum_{i=1}^{n}\gamma_i\delta_i+D\sum_{i=1}^{n}\delta_i^2
\end{aligned} \tag{3-33}$$

对四方晶系，则有 $A=\frac{\lambda^2}{4a_0^2}$，$C=\frac{\lambda^2}{4c_0^2}$，$\alpha_i=h_i^2+k_i^2$，$\gamma_i=l_i^2$，$\delta_i=\sin^2 2\theta$；对六方晶系，则有 $A=\frac{\lambda^2}{3a_0^2}$，$C=\frac{\lambda^2}{4c_0^2}$，$\alpha_i=h_i^2+h_ik_i+k_i^2$，$\gamma_i=l_i^2$，$\delta_i=\sin^2 2\theta$。

由公式(3-33)可知，通过解该方程组就可以从 A 和 C 求得点阵常数。在应用 Cohen 法时要注意，必须取同一波长 λ 对应的 $\sin\theta$ 值，而衍射谱线常含有可分离的 $K_{\alpha1}$、$K_{\alpha2}$ 及 K_β 线条，应将它们的衍射角转换成同一波长，如统一取 $K_{\alpha1}$ 谱，则 $K_{\alpha2}$ 及 K_β 线条的衍射角应作如下转换：

$$\sin\theta_{K_{\alpha1}}=\frac{\lambda_{K_{\alpha1}}}{\lambda_{K_{\alpha2}}}\sin\theta_{K_{\alpha2}},\quad \sin\theta_{K_{\alpha1}}=\frac{\lambda_{K_{\alpha1}}}{\lambda_{K_\beta}}\sin\theta_{K\beta}$$

最后计算点阵常数时，则用 $K_{\alpha1}$ 的波长。

(3) 线对法。为使衍射仪法的点阵常数测定结果不受仪器零位误差和记录仪误差的影响，S. Popovic 提出了线对法，可在仪器未经精确校准的条件下获得相当高精度的点阵常数值，对一般的分析工作及点阵常数的相对比较非常适用。

对立方晶系，取两根衍射线，$h_1k_1l_1$、$h_2k_2l_2$，$m_1=h_1^2+k_1^2+l_1^2$，$m_2=h_2^2+k_2^2+l_2^2$，则有下式：

$$a^2=\frac{B_1-B_2\cos\delta}{4\sin^2\delta} \tag{3-34}$$

式中，$B_1=m_1\lambda_1^2+m_2\lambda_2^2$，$B_2=2\lambda_1\lambda_2\sqrt{m_1m_2}$，$\delta=\theta_2-\theta_1$。公式(3-34)就是线对法的基本公式。测定待测试样同一谱线上对应相同或不同波长的两根衍射线，根据它们的衍射角差值、晶面指数和波长就可以计算精确的点阵常数值，所得到的点阵常数的相对误差公式如下：

$$\frac{\Delta a}{a}=-\frac{\cos\theta_1\cos\theta_2}{\sin\delta}\Delta\delta \tag{3-35}$$

式中，$\Delta\delta=\Delta\theta_2-\Delta\theta_1$，$\Delta\theta_1$和$\Delta\theta_2$分别为$\theta_1$、$\theta_2$的系统误差。由此可见，选用高角度的衍射线与适当大的δ配合，尽量提高衍射角的测量精度就能得到相当准确的点阵常数。如果θ_1、θ_2均大于50°且δ大于15°的衍射线对，这时θ_1、θ_2的系统误差是同向的，可以认为$\Delta\delta<|\Delta\theta_1|$及$|\Delta\theta_2|$。如果$\Delta\delta\approx\pm0.002°$，其$\frac{\Delta a}{a}$优于$0.5\times10^{-4}$，这已经能够满足许多应用的要求，采用多线对求值后取平均也是提高精度的途径。

3.3 宏观应力测定

3.3.1 点阵常数的测定方法

1. 残余应力的概念及分类

残余应力是指当产生应力的各种因素不存在时，由于形变、相变、温度或体积变化不均匀存留在构件内部而自身保持平衡的应力。1979年德国学者马赫劳赫提出，根据应力平衡的空间范围将残余应力分为三类，而且该分类法已在国际上被认可。图3.8即为残余应力分类法的示意图。其具体分类如下：

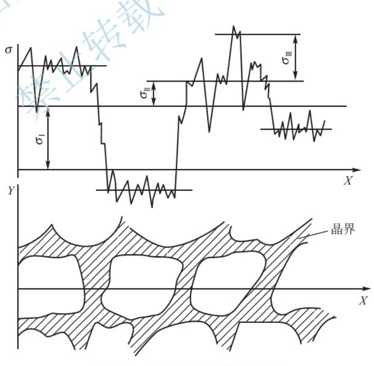


图3.8 残余应力分类示意图

第一类内应力(σ_{I})：在物体宏观体积范围内存在并平衡的应力，如表面和内部、截面变化处、不均匀变形或温度变化的部位等。此类应力的平衡遭到破坏时，构件的宏观体积会发生变化，因此这种应力又称“宏观应力”或“残余应力”，其衍射效应是使衍射线位移。

第二类内应力(σ_{II})：在少量晶粒范围内平衡的应力，如不同取向的晶粒之间或不同物相的晶粒之间存在的应力。此类应力的释放也会引起尺寸的变化，因此这种应力又称“微观应力”，其衍射效应是使衍射线变宽，在某些情况下也会引起衍射线位移。

第三类内应力(σ_{III})：在若干原子范围内存在并平衡的应力，如各种晶体缺陷(位错、空

位、间隙原子等)周围的应力场。此类应力的释放不会造成构件的尺寸变化，因此这种应力也称“晶格畸变”，或与第二类应力合称“微观应力”，其衍射效应是使衍射强度降低。

2. 宏观应力的测定原理

在上述三类应力中，宏观应力对构件的性能具有十分重要的作用，比如强度、抗应力腐蚀性能、疲劳强度及尺寸稳定性等。因此，测定残余应力对控制各类加工工艺、检查表面强化或调整应力工序的工艺效果有重要的实际意义。宏观应力的测定方法和设备已得到较为充分的研究并被广泛应用。

残余应力属于弹性应力，X 射线衍射法通过测量弹性应变来求得应力值。对于理想的多晶体(如晶粒细小均匀、无择优取向)，在无宏观应力的状态下，不同方位同族的晶面的面间距是相等的。但当平衡某一宏观应力 σ_Φ时，不同晶粒的同族晶面间距 d 随着晶面方位和应力的大小发生有规律的变化，如图 3.9 所示，晶面间距与方位的变化率、作用应力之间存在一定的函数关系，这是宏观应力测定方法的基础。可以认为，晶面间距的相对变化 $\Delta d/d$ 反映了由残余应力所造成的面法线方向上的弹性应变，即 $\varepsilon_{\Phi\Psi}=\Delta d/d$。$\Delta d/d$ 可以用 X 射线衍射法测定；根据弹性力学的基本原理能建立待测残余应力 σ_Φ与空间某方位上的应变 $\varepsilon_{\Phi\Psi}$之间的关系。通常，如果构件中内应力沿垂直于表面方向的变化很小，而 X 射线的穿透深度较浅(约 10μm 数量级)，可以认为 σ_Φ是在自由表面(表面法线方向的正应力和切应力为零)内平行于表面的应力，也就是说，假定为平面应力状态。由此得出 X 射线衍射法测定宏观残余应力的基本公式：

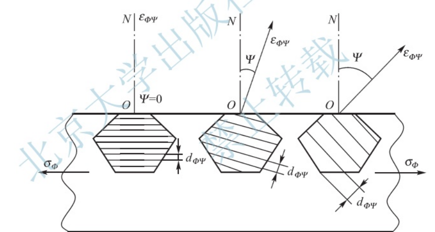


图 3.9　宏观应力与不同方位同族晶面面间距的关系

$$\sigma_\Phi=\frac{E}{1+v}\times\frac{\partial\varepsilon_{\Phi\Psi}}{\partial\sin^2\varphi} \qquad (3-36)$$

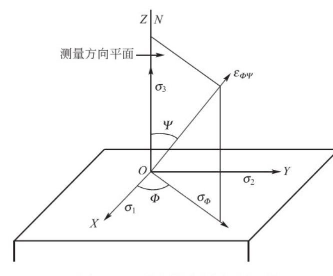


图 3.10　宏观应力测定坐标系

式中各符号的含义如图 3.10 所示，σ_Φ为待测应力；Φ 为该应力与主应力之间的夹角；ON 为试样表面法线，ON 与 σ_Φ构成的平面称为“测量方向平面”；$\varepsilon_{\Phi\Psi}$为此平面上某方向上的应变，它与 ON 之间的夹角为 Ψ；E、v 分别为材料的弹性模量和泊松比。由公式(3-36)可见，只要知道材料的弹性常数、测定 $\varepsilon_{\Phi\Psi}$随 $\sin^2\Psi$ 的变化率，就可以得出待测应力 σ_Φ。根据布拉格方程的微分式，将 $\varepsilon_{\Phi\Psi}$转换成衍射角的变化，即

$$\frac{\partial \varepsilon_{\Phi\Psi}}{\partial \sin^2\Psi}=-\frac{\cot\theta_0}{2}\left(\frac{\partial 2\theta_{\Phi\Psi}}{\partial \sin^2\Psi}\right) \tag{3-37}$$

式中，θ_0为无应力时选定晶面的半衍射角；$2\theta_{\Phi\Psi}$为该晶面$\Phi\Psi$方位上的衍射角。由于σ_Φ为一定值，所以$\varepsilon_{\Phi\Psi}$与$\sin^2\Psi$呈线性关系，则公式(3-36)变化为

$$\sigma_\Phi=-\frac{E}{2(1+v)}\times\cot\theta_0\frac{\Delta 2\theta_{\Phi\Psi}}{\Delta\sin^2\Psi} \tag{3-38}$$

$$\sigma_\Phi=-\frac{E}{2(1+v)}\cot\theta_0\times\frac{\pi}{180^\circ}\frac{\Delta 2\theta_{\Phi\Psi}}{\Delta\sin^2\Psi} \tag{3-39}$$

公式(3-38)中衍射角以“弧度”为单位，公式(3-39)中衍射角的单位是常用的“度”。令公式(3-39)中的K值为

$$K=-\frac{E}{2(1+v)}\times\cot\theta_0\times\frac{\pi}{180^\circ} \tag{3-40}$$

$$M=\frac{\Delta 2\theta_{\Phi\Psi}}{\Delta\sin^2\Psi} \tag{3-41}$$

由此可得

$$\sigma_\Phi=KM \tag{3-42}$$

式中，K称为应力常数，其决定于材料的弹性性质(即弹性模量E、泊松比v)及所选衍射线的衍射角(即衍射面的面间距、光源的波长)。例如，对于钢铁材料，以基体铁素体相应的应力代表构件承受的残余应力，如果用CrK_α辐射为光源($\lambda=0.2291$nm)，取铁素体的{211}面测量，其应力常数$K=-318$MPa/(°)。晶体是各向异性的，不同{hkl}面的E、v有不同的数值，因此不能直接用从机械方法测定的多晶弹性数据计算K值，而必须用无应力试样加已知载荷的方法测算。常用材料的应力测试数据已有前人的大量工作积累，以供参考使用。M为$2\theta_{\Phi\Psi}\sim\sin^2\Psi$直线的斜率，由于$K$是负值，所以当$M>0$，构件受压应力；当$M<0$，构件受张应力。如果$2\theta_{\Phi\Psi}\sim\sin^2\Psi$关系失去线性，说明材料的状态偏离了应力测定基本公式推导要求的假定条件。图3.11为非线性的$2\theta\sim\sin^2\Psi$关系，图中3.11(a)表示在X射线穿透深度范围内有明显的应力梯度时，$2\theta\sim\sin^2\Psi$关系单调弯曲；图3.11(b)表示在表面呈三维应力状态是，曲线呈$+\Psi$和$-\Psi$分裂的形态；图3.11(c)表示材料内存在严重织构时，曲线呈震荡态。在这些情况下，均须用特殊方法测算宏观应力。

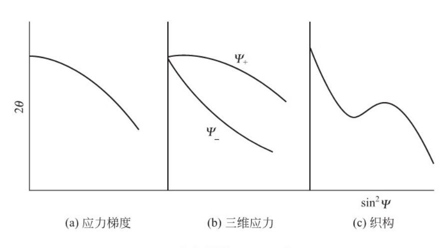


图3.11 非线性的$2\theta\sim\sin^2\Psi$关系

3.3.2 宏观应力的测定方法

由公式(3-39)可知，要想求得构件表面某确定方向上的残余应力 σ_Φ，必须在测定方向平面内测定至少两个不同的方位 Ψ 的衍射角 $2\theta_{\Phi\Psi}$，求得 $2\theta_{\Phi\Psi}\sim\sin^2\Psi$ 直线的斜率 M，为此需要利用一定的衍射几何条件来确定和改变衍射面的方位 Ψ 并准确测定衍射峰位 $2\theta_{\Phi\Psi}$。本节主要介绍目前都采用的衍射仪应力测定法。

1. *Ψ 方位的确定方式*

目前，常用的 Ψ 方位确定方法主要有两种，即同倾法和侧倾法。

1）同倾法(Ω-测角仪法)

同倾法的衍射几何特点是测量方向平面和扫描平面平行，测量方向平面的定义如图 3.10所示。扫描平面是指入射线、衍射面法线(ON')、衍射线所在平面(也称衍射方向平面)。该方法可以直接在衍射仪或专用的应力仪上实施，其设置 Ψ 方位的方式有两种：

(1) 固定 Ψ_0 法　该方法通过设置 Ψ_0(入射线与待测表面法线 ON 夹角，如图 3.12 所示)确定 Ψ 方位。X 射线垂直入射时，$\Psi_0=0°$。由 Ψ_0 和测得的衍射角 θ 计算 Ψ。当 Ψ_0 向衍射线方向转动时，$\Psi=(90°-\theta)+\Psi_0$；当 Ψ_0 向相反方向转动时，$\Psi=(90°-\theta)-\Psi_0$。此时当 $\Psi_0>(90°-\theta)$时 Ψ 为负值，由此可以检验是否存在 $\pm\Psi$ 分裂现象。

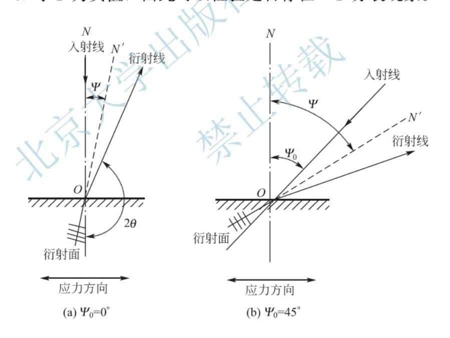
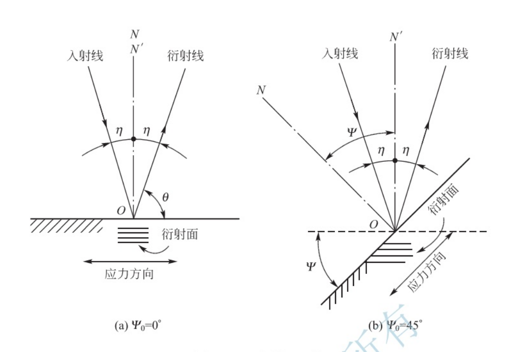


图 3.12　固定 Ψ_0 法

(2) 固定 Ψ 法　此法从衍射几何上直接确定衍射面的 Ψ 方位。图 3.13 为固定 Ψ 法，当入射线和计数管轴线对称处于待测表面法线两侧，若计数管和试件以 2∶1 的角速度转动($2\theta/\theta$ 扫描)，所测衍射面必平行于表面，即 $\Psi=0$，如图 3.13(a)；从 $\Psi=0$ 的位置，令试件单独转过一角度 Ψ 后，再进行 $2\theta/\theta$ 扫描，就测得 $\Psi\neq0$ 方位上的 $2\theta_{\Phi\Psi}$，如图 3.13(b)。固定 Ψ 法是在 $2\theta/\theta$ 扫描条件下测出的衍射线形，其各点强度都来自同一方位的衍射面，有明确的物理意义。

无论固定 Ψ_0 法还是固定 Ψ 法、测量角度的取法都有以下两种：

(1) 0°～45°法(也称两点法) Ψ_0 或 Ψ 选取 0°和 45°(或两个其他适当的角度)进行测定，



(a) $\Psi_0=0^\circ$ (b) $\Psi_0=45^\circ$

图 3.13 固定 Ψ 法

由这两点求得 $2\theta_{\Phi\Psi}\sim\sin^2\Psi$ 直线的斜率 M。该方法适用于已确定 $2\theta_{\Phi\Psi}\sim\sin^2\Psi$ 关系有良好线性的情况。为减少偶然误差，可在每个角度上测量二次(或更多次)后取 $2\theta_{\Phi\Psi}$ 的平均值计算。在固定 Ψ 的 0°～45°法中，$\Delta\sin^2\Psi=0.5$，则公式(3-42)可简化为：$\sigma_\Phi=2K\Delta2\theta_{\Phi\Psi}$。

(2) $\sin^2\Psi$ 法　由于 $2\theta_{\Phi\Psi}$ 测量中必然存在偶然误差，所以只用两点定斜率会给应力计算带来较大的误差。因此，可取多个 Ψ 方位进行测量，然后用最小二乘法求出最佳斜率 M。假设 $2\theta_{\Phi\Psi}\sim\sin^2\Psi$ 关系的最佳直线方程为

$$2\theta_i=2\theta_0+M\sin^2\Psi_i \tag{3-43}$$

式中，$2\theta_i$ 为相对于 Ψ_i 的测量值；$2\theta_0$ 为当 $\Psi_i=0$ 时的测量值。根据最小二乘法的原则，得到斜率 M 的表达式：

$$M=\frac{n\sum(2\theta_i\sin^2\Psi_i)-(\sum2\theta_i)\times(\sum\sin^2\Psi_i)}{n\sum\sin^4\Psi_i-(\sum\sin^2\Psi_i)^2} \tag{3-44}$$

式中，n 为测量点数，一般取 $n\geqslant4$，$i=1\sim4$。固定 Ψ 法常取 $\Psi=0^\circ$、25°、35°、45°；固定 Ψ_0 法则可以按照实际的 θ 值计算合适的 Ψ_0，使 $\sin^2\Psi$ 数据分布均匀。在用计算机处理数据时还可以取更多测点来得到较为精确的 M 值。

同倾法中，在多数情况下入射线和衍射线对试件表面法线不对称配置，使它们在试样内的路径不同，吸收效应也不相同，因而衍射峰须经过吸收校正。光路的不对称配置还会使衍射线散焦严重，为此常用平行光束法，这也会造成较大的强度损失。但是，平行光束法的优点是对试样表面的垂直设置误差不敏感。

2) 侧倾法

与同倾法相比较，侧倾法的特点是测量方向平面与扫描平面垂直。图 3.14 为同倾法与侧倾法的比较，由图可见这两种方法衍射几何的差别。同倾法中，Ψ 或 Ψ_0 的变化受 θ 角大小的制约，在固定 Ψ_0 法中，Ψ_0 的变化范围是 0°～(2θ－90°)。另外，获取完整的衍射峰须足够的扫描范围且计数管不可能接收与试样表面平行的衍射线，实际的允许变化范围还要小些。这就限制了同倾法在形状复杂和衍射角偏小等情况下的应用。侧倾法设置 Ψ 方位的方式属固定 Ψ 法。因测量方向平面与扫描平面垂直，相互间无制约作用，克服了

同倾法的上述缺点。此外，此法中入射线和衍射线始终对称配置于测量方向平面两侧，因而在任何 Ψ 条件下(包括 $\pm\Psi$)，均可使用发散光源，并无需对强度作吸收校正，简化了数据处理过程，也提高了测量的精度。总之，侧倾法是被推荐应用的方法。

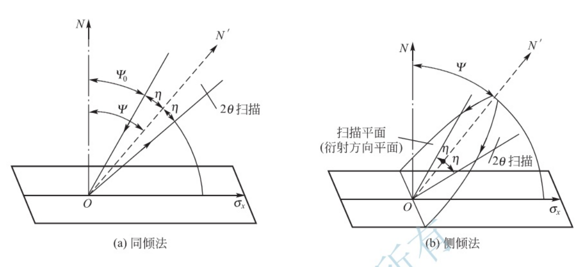


图 3.14　同倾法与侧倾法的比较

2. 定峰法

由于应力引起不同方位上的晶面间距变化是很小的，表 3－6 中的数据表明必须准确测定衍射角才能保证应力测定的精度，所以其定峰法可取与点阵常数精确测定相同的方法。但因宏观应力测定更着眼于衍射角随晶面方位的相对变化而非绝对值，就有更多的定峰法可供选用。

表 3－6　固定 Ψ 的 $\sin^2\Psi$ 法应力测定数据

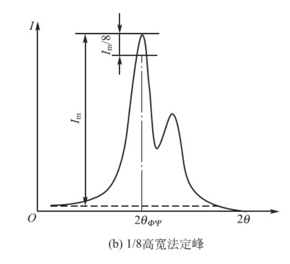
i	Ψ_i/(°)	$\sin^2\Psi_i$	$2\theta_i$/(°)	$2\theta_i\sin^2\Psi_i$/(°)	$\sin^4\Psi_i$
1	0	0	137.49	0	0
2	25	0.1786	137.45	24.5486	0.0319
3	35	0.3290	137.40	45.2046	0.1082
4	45	0.50	137.30	68.65	0.25
$\sum$		1.0076	549.64	138.4032	0.3901

1）半高法

将衍射峰最大强度一半处的峰宽中点所对应的衍射角作为衍射峰位，具体求法如图 3.15 所示。首先做峰两侧背底连线，过峰顶做平行于背底的切线，与两线等距的平行线交峰形轮廓线于两点 M、N、MN 中点 O 的坐标即峰位 $2\theta_{\Phi\Psi}$(如图 3.15(a))。若衍射峰的 $K_{\alpha1}$、$K_{\alpha2}$ 明显分离，可依 $K_{\alpha1}$ 衍射线定峰，为避免 $K_{\alpha2}$ 线的影响，取距峰顶 1/8 高处的中点作为峰位(如图 3.15(b))。通常，半高法定峰主要用于峰形较为明锐的情况下。

2）抛物线法

当峰形较为漫散时，用半高法易引起较大误差，则可将峰顶部假定为抛物线形，用测得的强度数据拟合抛物线，其最大值对应的 $2\theta_P$，即为峰位。图 3.16 为抛物线法定峰。

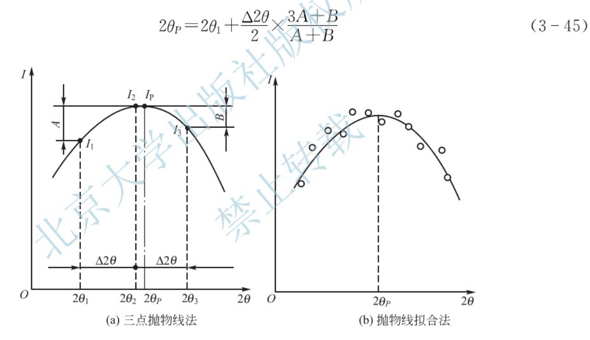


(a) 半高宽法定峰　　(b) 1/8高宽法定峰

图 3.15　半高法定峰

(1) 三点抛物线法。如图 3.16(a)所示在峰顶部(大于 85%最大强度处)取 3 个测点，其间隔 $\Delta 2\theta = 2\theta_3 - 2\theta_2 = 2\theta_2 - 2\theta_1$，分别测定各点处的衍射强度 I_1、I_2、I_3，$A = I_2 - I_1$，$B = I_2 - I_3$，根据抛物线方程，可求得取峰值 $2\theta_P$ 的计算式：

$$2\theta_P = 2\theta_1 + \frac{\Delta 2\theta}{2} \times \frac{3A+B}{A+B} \tag{3-45}$$



(a) 三点抛物线法　　(b) 抛物线拟合法

图 3.16　抛物线法定峰

(2) 抛物线拟合法。为消除强度测量偶然误差的影响，可取多测点(测点数 $n \geqslant 5$)，用拟合法求出最佳抛物线的极值即为峰位。设在测点 $2\theta_i$ 处的强度最佳值为 I_i，则抛物线方程为

$$I_i = a_0 + a_1(2\theta_i) + a_2(2\theta_i)^2 \tag{3-46}$$

按照最小二乘方法列出下列方程组：

$$\begin{aligned}
&\sum_{i=1}^{n}\{-2[I'_i - a_0 - a_1(2\theta_i) - a_2(2\theta_i)^2]\} = 0 \\
&\sum_{i=1}^{n}\{-2[I'_i - a_0 - a_1(2\theta_i) - a_2(2\theta_i)^2]\times(2\theta_i)\} = 0 \\
&\sum_{i=1}^{n}\{-2[I'_i - a_0 - a_1(2\theta_i) - a_2(2\theta_i)^2]\times(2\theta_i)^2\} = 0
\end{aligned} \tag{3-47}$$

式中，I_i'为测点 $2\theta_i$处的强度实测值。解该方程组就可以得到系数 a_1和 a_2值，将其代入下式就可以得到峰值 $2\theta_P$：

$$2\theta_P = -\frac{a_1}{2a_2} \tag{3-48}$$

3.4 织构测定

通常多晶体中各晶粒的取向分布是没有规律的，因此在宏观上表现为“各向同性”的。但是，实际多晶体材料的晶粒分布往往与制备条件和加工过程有关。例如，金属材料在拉拔或轧制等变形过程中各晶粒要产生滑移或倾转，该现象取决于外加应力和相邻晶粒的约束，最终某些晶面及其晶向朝着易于转动和滑移的方位排布。又如，纯铝在拉拔成线材过程中晶粒的＜111＞晶向朝着易于与拉丝方向平行排列。另外，纯铝被冷轧成板材时，其中绝大多数晶粒的｛110｝晶面族与轧面平行，同时＜112＞晶向与轧制方向平行。这种各晶粒的取向朝一个或几个方位偏聚的现象称为“择优取向”或称为“织构”。如压力加工使材料产生形变织构；退火后又出现不同于冷加工状态的退火织构或再结晶织构；通过电镀、真空蒸镀、溅射、定向凝固等方法制备的材料也表现出特殊的择优取向。织构现象不仅存在于金属材料中，而且在天然岩石、陶瓷、高分子纤维等材料中都存在。织构使多晶体的物理、力学和化学性能发生各向异性，其存在或有害或有利，因此测定织构并给它一定的指标是材料研究的一个重要方面。近几十年，X射线衍射是揭示材料织构特征的主要方法，近年来背散射电子衍射(EBSD)法在织构测定上得到了广泛的应用。

3.4.1 极射赤面投影法

织构涉及晶体中的晶面、晶向的方位及它们之间的角度关系，需要用一种特殊的投影方法，在平面上表达三维空间的方位关系。目前，常用的是极射赤面投影法，这种投影法用一个点就能代表晶体中一组晶面或晶向的方位，处理晶体的取向问题极为方便。

1. 极射赤面投影法

图 3.17 为极射赤面投影法的示意图。

(1) 被投影的晶体置于参考球的球心 O'，假定晶体的所有晶面、晶向都通过该球心；

(2) 取参考球面上一点 B 为投射点，投影面是垂直于通过 B 点的参考球直径的任一平面，图中取过 B 点直径另一端与参考球相切的平面。过球心 O'且平行于投影面的平面与球 O'相交成一大圆($N'E'S'W'$)，连接 B 点与大圆上各点的直线与投影面的交点形成的圆称为基圆(圆 O)，晶体的所有投影点都在此基圆内；

(3) 晶向与晶面的投影用下述方法获得：取晶向(晶面则取其法线，即其倒易矢量的方向)延长与参考球相交，交点称露出点，如图 3.17 中的点 P'，从投射点 B 出发到 P'点作投射线，此射线与投影面的交点即为晶向或晶面的投影点，也称极点，如图 3.17 中的 P 点。若露出点在右半球面上，则其极点将投射到基圆之外，此时可将投射点移到左半球 BO 直径的另一端，投影面也相应易位，所得极点应用与前者不同的符号标注。一个平面还可用它的延伸面与参考球相交的迹径来代表，这个迹径是一大圆，显然，它的投影是以基圆

直径为弦的大圆弧。若平面不通过参考球心则与参考球相交成小圆，投影亦为一小圆。

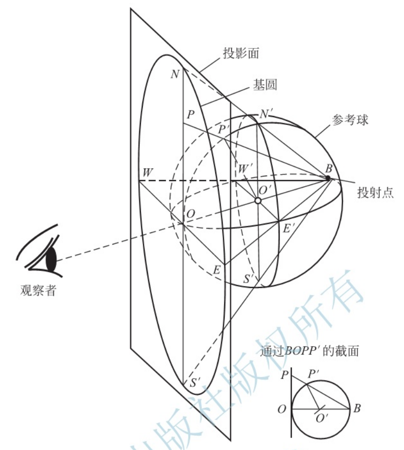


图 3.17 极射赤面投影法示意图

2. 乌氏网和极网

为确定极射赤面投影图上极点的位置以及表达极点间的方位关系，需为其建立一个坐标网，这就是乌氏网。乌氏网就像地球上的经纬线，由绘制在参考球上的网格投影而来，如图 3.18(a)所示。取参考球直径 NS 为北南极，通过球心 O'并垂直于 NS 轴的大圆为赤道圆，平行于赤道大圆的一系列等角距离平面与参考球相交成纬线，通过 NS 轴的等角距离平面形成经线。若以赤道大圆上一点为投射点，投影面平行于 NS 轴，就得到如图 3.18(b)的乌氏网；若以 N 或 S 为投射点，投影面平行于赤道平面，则得到如图 3.18(c)所示的极网。乌氏网和极网上网格的角间距多为 2°，这两种网被制成一定半径的标准网格备用，被测量的投影图应与其半径相同。

使用乌氏网测量晶面、晶向间夹角的一些基本方法：

(1) 某极点 M 的位置可用它的经度(β)用和纬度(α)表示，如图 3.18(a)所示。

(2) 二极点间夹角的测定：将乌氏网与投影图对齐，相对转动，使待测的二极点落在同一经线(包括基圆)或赤道上，两点间同经线上的纬度差或赤道上的经度差即为其夹角，如图 3.19 所示。

(3) 极点的转动：通过在乌氏网上的运作，可将极点绕确定轴转到新的位置。

转动轴垂直于投影面：轴的投影即为基圆圆心，只需将极点 P 在它所在的圆周上向指定方向转过预定的角度即可，如图 3.20 所示。转动轴平行于投影面：轴的投影为基圆直径，将其与 NS 轴重合，待转动的点沿其所在的纬线向指定方向移动预定的角度，如图 3.21中 $A_1 \rightarrow A_2$。若被转到参考球背面，则应用不同符号标明(即 $B_1 \rightarrow B_1'$)，或反向延长

(a) 参考球上的坐标网

(b) 乌氏网　　(c) 极网

图 3.18　乌氏网和极网

图 3.19　极点间夹角的测量

图 3.20　极点绕垂直于投影面的轴转动

到基圆圆心另一侧的等距离处(即 $B_1 \to B_2$)。转动轴与投影面成任意倾角：如轴的投影为 B_1(见图 3.22)，欲令 A_1 绕 B_1 顺时针转动 40°。转动步骤如下：①将 B_1 置于乌氏网的赤道线上；②令 B_1、A_1 两点同时绕 NS 轴转动，直至 B_1 点到达投影基圆的圆心，命其为 B_2，A_1 沿自身所在纬线转过相同的角度到达 A_2；③A_2 绕 B_2(即基圆圆心)按预定方向和角度转到 A_3；④B_2 按步骤②中的逆向转回到其原投影位置 B_1，A_3 沿其所在纬线绕 NS

轴转动与 B_2 相同的角度到达 A_4，A_4 即为 A_1 绕 B_1 转动 40°后的新位置。

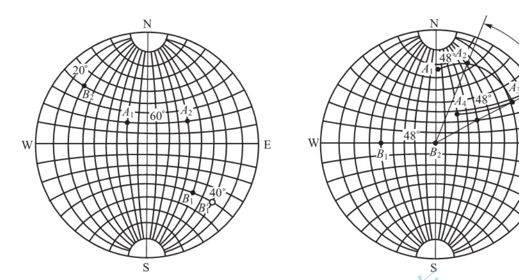


图3.21　极点绕平行于投影面的轴转动　　　**图 3.22　极点绕倾斜轴转动**

(4) 求与已知极点成等角点的轨迹令已知极点 P 落于赤道线上，在其两侧求出两等角距离点 Q、R，以 QR 为直径做圆，此圆即为与 P 点成等角的极点轨迹；若夹角较大，两点中的一点落于基圆之外，则可在通过 P 点的经线上取两等夹角点，过三点作圆即可，如图 3.23 所示。由此可知，F 与赤道上一点 P 距离为 90°，过 F 点的经线是与 P 垂直的极点轨迹；NS 轴是与 W、E 点垂直的点的轨迹；赤道线是与 N、S 点垂直的点的轨迹。

图 3.23　求与极点成等夹角点的轨迹

3. 单晶体的标准投影图

单晶体中各晶面或晶向间的方位关系，可以方便地用极射赤面投影在平面上表达。对某一单晶体，选择其一低指数晶面作为投影面，将各晶面向此面投影，就得到单晶体的标准投影图，图 3.24 为立方晶体的(001)、(011)、(111)标准投影图，它们分别以(001)、(011)、(111)为投影面。该图给出了主要结晶学方向的极点位置，它一目了然地表明各主要晶面的相对取向和对称性特点，若需高指数晶面的方位，可查阅更为详细的标准投影图。图中用一些大圆弧和直线连接了一些晶面的极点，表明这些晶面的法线在同一平面上，这个平面的法线则是这些平面的交线，我们定义这些相交于一直线的晶面属于同一晶带，称晶带面或共带面，其交线为晶带轴，用 $[uvw]$ 表示。晶带轴指数与晶带面指数(hkl)的关系为

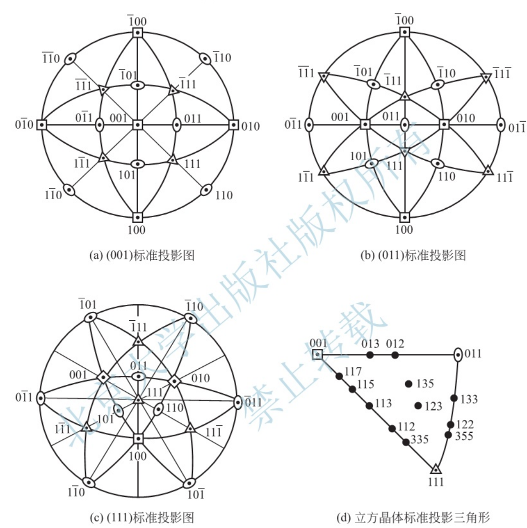
$$hu+kv+lw=0 \tag{3-49}$$

公式(3-49)即为晶带定律。

对于立方晶体，其晶面间夹角 ϕ 的表达式为

$$\cos\phi=\frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2+k_1^2+l_1^2)(h_2^2+k_2^2+l_2^2)}} \tag{3-50}$$

式中，$h_1k_1l_1$、$h_2k_2l_2$ 为两相交于平面的指数。由此可见，立方晶体的晶面间夹角与点阵常数无关。并且由晶体学原理可以证明，立方晶体中的晶面与同指数的晶向垂直，比如(111)晶面与［111］晶向垂直，所以立方晶体的标准投影图同时也是晶向的标准投影图，其中的重要方向也是重要的晶带轴。对非立方晶系而言，由于晶面间夹角与实际的点阵常数有关，所以没有普遍适用的标准投影图，如六方晶体只有适用于特定轴比 c/a 的标准投影图。由于晶体的对称性，常取标准投影图的一部分就可以表达晶体中的方位关系，如立方晶体取由 001、011、111 构成的标准投影三角形，如图 3.24(d)所示。



(a) (001)标准投影图　(b) (011)标准投影图

(c) (111)标准投影图　(d) 立方晶体标准投影三角形

图 3.24　立方晶体的标准投影图

3.4.2　织构的表征方法及其测量

织构中较为典型的是金属材料中的丝织构和板织构：

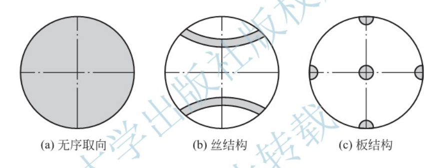
(1) 丝织构。这是一种晶粒取向轴对称分布的织构，存在于拉、轧或挤压成材的丝、棒材及各种表面镀层中。其特点是多晶体中各晶粒的某晶向<*uvw*>与丝轴(记为 F. A.)或表面镀层法线平行，它以<*uvw*>织构指数。例如：铁丝常有<110>织构，铝丝往往有<111>织构。

(2) 板织构。此类织构存在于用轧制、旋压等方法成形的板状构件中，其特点是材料内各晶粒的某晶面｛*hkl*｝与轧制平面平行，称轧面(其法向记为 N. D.)；各晶粒的某晶向<*uvw*>与轧制方向平行，称为轧向(记为 R. D.)。<*uvw*>｛*hkl*｝即为板织构的指数，例如冷轧铝板常有<112>｛110｝织构，铁合金中会有［001］(100)立方织构。

为反映材料中择优取向的分布和确定织构指数，常用的方法有三种：极图、反极图和三维取向分布函数，本节主要对常用的极图和反极图法进行介绍。

1. 极图

多晶体可用极射赤面投影来表达其中晶粒的取向分布情况。以宏观坐标为投影面(比如对丝织构可取与丝轴垂直或平行的平面，对板织构取轧面或与轧向垂直的平面)，将多晶体各晶粒的某一晶面(或某一晶向)向该平面投影，这样的极射赤面投影图称为该晶面(或晶向)的极图，图 3.25 为不同取向状态的多晶体极图的示意图。在理想多晶体中某 {*hkl*} 晶面(或＜*uvw*＞晶向)在空间不同方位出现的概率相同，极图上极点的分布是均匀的，如图 3.25(a)所示；当存在丝织构时，某晶向的极点将分布在距丝轴一定角度的纬线上(见图 3.25(b))，该角度等于该晶向与丝轴＜*uvw*＞的夹角，如在具有＜111＞织构的＜001＞极图上，001 极点偏聚在距丝轴 54.74°(001 面与 111 面的夹角)的纬线环带上；当有板织构时，某晶面的极图呈对称或不对称的分布，图 3.25(c)为以轧面为投影面时具有[001](100)织构材料的 {001} 极图示意图。极图上以不同级别的等密度线表达极点密度的分布，极点密度高的部位就是取向偏聚的方位。



(a) 无序取向　　(b) 丝结构　　(c) 板结构

图 3.25　不同取向状态的多晶体极图

根据极图可以确定织构的类型和指数，并比较择优取向的程度。以板织构为例，取与试样晶体结构相同的单晶体标准投影图(基圆半径与极图相同)，将其描画在透明纸上的极图与它重合并相对转动，使极图上 {*hkl*} 极点高密度区与标准投影图上 {*hkl*} 面族的各极点位置重合，若不能重合，换图再进行核对。一旦对上，标准投影图的中心给出轧面指数，与轧向重合的点给出轧向指数。图 3.26 为铝板的 {111} 极图，其高密度区与立方晶体(123)标准投影图上 {111} 晶面族极点对上(图中符号△)，得出轧面指数为(123)，轧向指数为 $[41\bar{2}]$，织构指数为 {123}＜$41\bar{2}$＞；另有高密度区可与(110)标准投影图上 {111} 晶面族极点对上(图中符号▲)，得出轧面指数为(110)，轧向指数为 $[1\bar{1}2]$，板织构指数＜112＞{110}。此试样用一张标准投影图不能使所有高密度极点都能得到吻合，需再与其他标准投影图对照才能使所有高密度区都有所归宿，说明该试样具有双织构或多织构。极图多用于描述板织构，

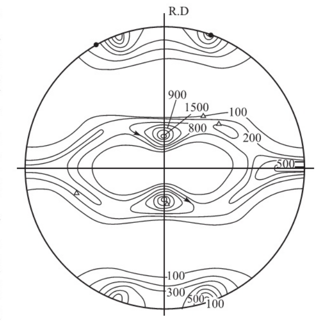


图 3.26　冷轧纯铝(95%)板的 {111} 极图

对丝织构往往不需测定极图。

由于织构中较为典型的是金属材料中的板织构和丝织构，它们的特征和测量方法也各不相同。下面将对这两种织构的极图测定方法进行介绍：

1）板织构

多晶体 {*hkl*} 面极射赤面投影可视为其倒易球的投影，倒易点在倒易球面上不均匀分布是织构材料的特点，当反射球与这样的一系列倒易球相交将得到强度反常分布的衍射谱。衍射强度反映了倒易球面上倒易点的分布密度，所以极图多用能准确、方便地测量强度的衍射仪法测定。为反映织构引起的 *hkl* 极点密度变化，将光源和计数管放置在 $2\theta_{hkl}$ 位置上，令试样作全方位的转动(即倒易球转动)，计数管记录衍射强度的变化，再根据试样转动的规律得出极点密度的分布。为完成试样的转动，将其放在绕三轴转动的专用极图附件上，*A*-*A* 轴在试样表面内(转角 β)，*C*-*C* 轴是衍射仪轴。绘制完整极图需用透射法和背射法两种测量，使处于所有方位上的 *hkl* 倒易点都能进入衍射位置。透射法时 *A*-*A* 与 *C*-*C* 重合，背射法时 *A*-*A* 垂直于 *C*-*C*，两种方法的转轴及 X 射线光路的配置如图 3.27 所示。

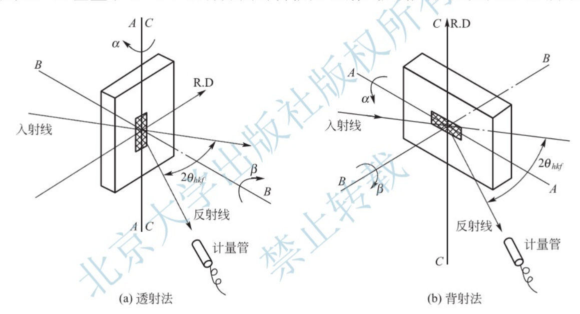


图 3.27　板织构测定时的几何布置

图 3.28 为测量过程中试样的转动与相应极点位置的关系。图中球 O' 为参考球，投射点 *B*，投影面与参考球相切，为便于说明，将其翻转 90°置于纸面，投影面平行于轧面。透射法时，入射线和衍射线分别在试样两侧，测量的初始位置是试样表面(轧面)平分入射线和衍射线的夹角(如图 3.27 和图 3.28 所示)。令此位置为 $\alpha=0°$，相应衍射面的极点位于投影基圆上的 P_0 点，当试样以 *B*-*B* 为轴旋转一周，极点(倒易点)处于基圆上的各衍射面连续进入衍射位置，所记录的衍射强度则代表基圆上不同 β 处极点的密度；随后试样绕 *A*-*A* 轴转过 $\Delta\alpha$ 角($\Delta\alpha$ 可选 2°、5°、10°等)，进入衍射位置晶面的极点转到 P_1，再令试样绕其自身法线 *B*-*B* 旋转 360°，相应的极点在过 P_1 的圆周上；逐个改变 α，重复上述测量就可以得到一系列如图 3.29 所示的强度曲线。由图 3.28 可以看出，用透射法测量，α 的极限位置是 90°～θ，即透射法只能测量极图的外围，欲获得完整极图，需再用反射法。

反射法(图 3.27)的初始位相当于常规的对称衍射，衍射面的极点在投影基圆的中心，即 $\alpha=90°$；试样绕 *A*-*A* 轴转过 $\Delta\alpha$ 后，衍射面的极点位置到 P_2，再作 β 旋转，极点则沿过

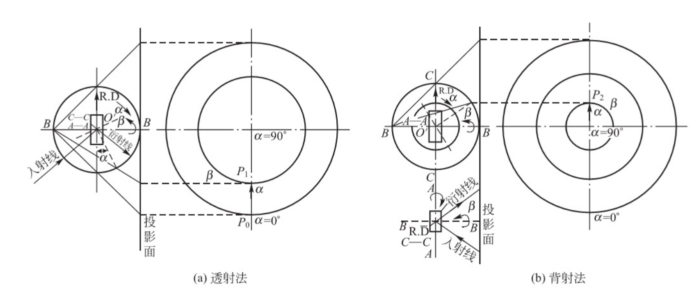


图 3.28 极图测量的极射赤面投影的关系

P_2 的圆周转过 360°。反射法的 α 角范围不受衍射角 θ 的限制，但考虑到散焦的影响，其范围限制在 $\alpha=20°\sim90°$，且测量时应用适当的光阑，使入射光斑为卧在 $A-A$ 转轴上的狭带状(见图 3.27(b))。反射法和透射法的 α 测量范围应有约 10°的重叠以便相互衔接得到完整极图。当试样晶粒粗大时，入射光斑不能覆盖足够的晶粒而使强度测量失去统计意义，在此情况下应利用极图附件上的装置使试样在 β 转动同时沿 $C-C$ 轴作往复平动来增加参加衍射的晶粒数。

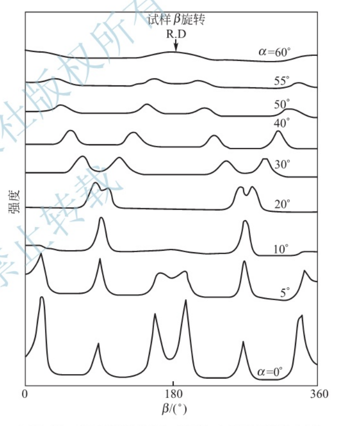


图 3.29 测定轧制铝板｛111｝极图的强度曲线

由上述方法所测得的是不同方位上 hkl 衍射的峰值强度，需将其扣除背底后进行分级，以便绘制极图。在每个 α 角位置，令试样和计数管在 $2\theta_{hkl}$ 附近作 $\theta/2\theta$ 扫描来得出该 α 角度下的背底，将扣除背底的强度进行分级，其基准可以是任意单位(如用 m 个脉冲/秒)，也可用无序试样在相同 α 倾角下的净峰高度作为分级基准。图 3.30 为强度分级示意图，将对应 1、2、3、…各级强度的角 β 记下并标在极网坐标的相应位置上，连接相同级别的各点成光滑曲线，这些“等密度线”就构成了极图。图 3.26 即为根据图 3.29 的强度曲线绘制的轧制铝板｛111｝极图。

用于透射法的试样需减薄到适当的厚度，以获得足够的强度，根据吸收定律，获得最大透射强度的试样厚度 t_m 为

$$t_m=\frac{\cos\theta}{\mu_l} \tag{3-51}$$

式中，μ_l 为线吸收系数。由透射法测定的强度需要作吸收校正，该校正系数 W 为

$$W=\frac{I_D(\alpha=\alpha)}{I_D(\alpha=0)}=\frac{\cos\theta\left[e^{-\mu_l t/\cos(\theta-\alpha)}-e^{-\mu_l t/\cos(\theta+\alpha)}\right]}{\mu_l t e^{-\mu_l t/\cos\theta}\{[\cos(\theta-\alpha)/\cos(\theta+\alpha)]-1\}} \tag{3-52}$$

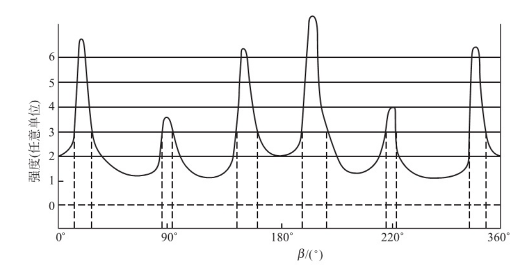


图 3.30　强度分级示意图

式中，I_D为衍射强度。所有在不同 α 角测定的衍射强度都应除以相应的校正系数，修正为可与 $\alpha=0$ 时可比的强度，成为与极点密度成正比的数值。

反射法不需作吸收校正，只要用无序标样测得各 α 的峰高作分级基准，这样可以消除散焦的影响，加之试样制备方便，在某些不需完整极图的情况下，反射法的部分极图常被用作织构状态的相对比较。Meieran 等提出一种对正交对称结构的材料只用一个试样并用反射法就能得到完整极图的一个象限的方法。这种方法的关键是制备一个具有一定方位的组合试样，图 3.31 为该方法试样制备过程。从薄板上取下小样(边缘与轧向成 45°角)，把它们按相同方位叠合起来并粘牢，从叠片试样的一角切割出一个平面，此平面的法线与板材的轧面法向、轧向和横向都成等角(即为 54.73°)，以此为表面的薄片即为测定完整极图的组合试样，其表面法线的投影位置如图 3.32 所示。对组合试样用反射法测定，α 角范围取 90°～55°，极点就可覆盖极图的一个象限，一般轧制板材具有对称织构，得到极图的一个象限就足以表现其全貌了。

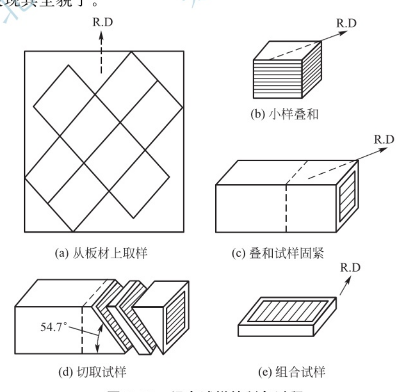


图 3.31　组合试样的制备过程

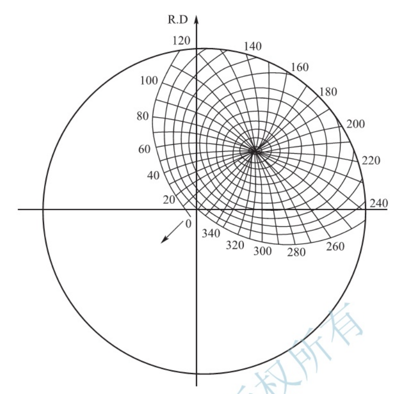
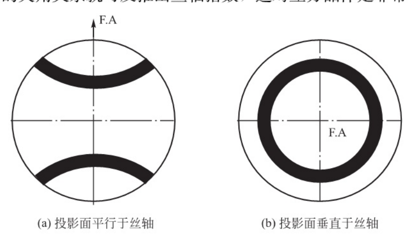


图 3.32　组合试样表面法线及反射区的投影

应指出的是，材料的织构往往存在一定的梯度，即表面和内部的择优取向程度可能有所不同，而 α 不同 X 射线穿透深度也有变化，这常是织构测定误差的原因。若欲了解织构沿深度的变化，可取不同部位的试样制备极图，即除从表面外，还在 1/2 和(或)1/4 厚度处取样。用组合试样，所得是材料整体织构的平均，消除了织构梯度的作用。

2）丝织构

丝织构具有轴对称的特点，其极图较为简单。当投影面平行于丝轴，在乌氏网上表现是沿纬线的条带(如图 3.33(a)所示)；当投影面垂直于丝轴，用极网表达则为基圆的同心圆环(如图 3.33(b)所示)。极图反映了 hkl 面法线与丝轴的夹角 w，只需测得 w，不一定需要绘制极图。根据晶体中的夹角关系就可反推出丝轴指数，这对立方晶体是非常方便的。



(a) 投影面平行于丝轴　　　(b) 投影面垂直于丝轴

图 3.33　丝织构的极图

测定丝织构可以应用照相法和衍射法，其具体步骤分别如下：

(1) 照相法

① 将入射线垂直于待测试样的丝轴拍摄其平板针孔相，得到衍射环由断续弧段构成的图像，如图 3.34 所示；

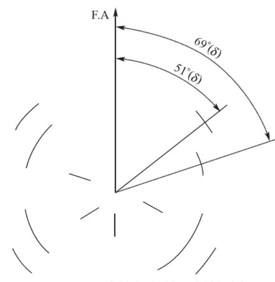


图 3.34　冷拉铝丝的平板针孔相

② 将各衍射环进行指标化(求出各环的衍射角 θ 后，按照第 3.3 节中的方法进行)；

③ 测量弧段强度最高的中心部位与丝轴之间的夹角 δ，如图 3.34 所示，代入下式计算该衍射面法线与丝轴的夹角 w：

$$\cos w = \cos\theta \cdot \cos\delta \tag{3-53}$$

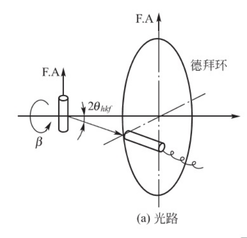
对立方晶体则可由 w 得出与丝轴方向平行的晶向指数 $\langle uvw \rangle$。表 3-7 列出冷拉铝丝织构的测算结果。有些情况下存在双织构，即一部分晶粒的 $\langle u_1v_1w_1 \rangle$ 方向平行于丝轴，另一部分晶粒的 $\langle u_2v_2w_2 \rangle$ 方向平行于丝轴，该表也列出铜丝双织构的测算过程。

表 3-7　丝织构的测算过程及其结果

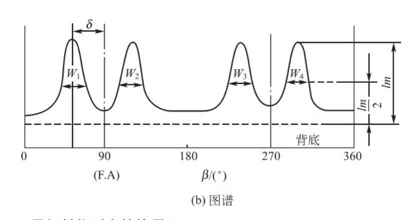
材料	线号	hkl	θ/(°)	δ_1/(°)	δ_2/(°)	w_1/(°)	$\langle uvw \rangle$	w_2/(°)	$\langle uvw \rangle$
Al 丝	1	111	19.3	69		70	111		
	2	200	22.3	51		55	111		
Cu 丝	1	111	22.5	53	68	56	100	70	111
	2	200	25.1	53	90	57	111	90	100
	3	220	27	32	90	47.5	100	90	100
	4	311	45	45		78	111		

(2) 衍射仪法

用衍射仪法能更准确地反映丝织构的状态并达到定量的效果。若试样为单丝，可测任意 hkl 面的德拜环，以求取 δ 角。需采用一个可绕水平轴(垂直于衍射仪轴)旋转的附件，X 射线垂直于丝轴入射，计数管置于 $2\theta_{hkl}$ 处不动，在试样以入射方向为轴转动时，连续记录衍射强度的变化(图 3.35)，可求得 δ 角，计算 w 以求得织构指数，还可按下式估算取向度 A：



(a) 光路



(b) 图谱

图 3.35　用衍射仪测定的德拜环

$$A(\%) = \frac{360° - \sum_{i=1}^{n} W_i}{360°} \tag{3-54}$$

式中，W_i 为第 i 个衍射强度峰处的半高度；n 为衍射强度峰数。

更精确地测定丝织构极图的 Field－Merehart 法，是以丝轴的法平面为投影面，得到沿极网半径方向的极点密度分布。此法需用多根丝制成的分别用于低 ρ 区(极网中心部分)和高 ρ 区(极网外围部分)的组合试样，如图 3.36 所示的衍射几何方式测量。

(1) 低 ρ 区　试样为扎在一起的一捆丝，将垂直于丝轴的端面磨光、抛光并浸蚀后作为测试面。测量时，计数管置于 $2\theta_{hkl}$ 不动，以测试面与入射线及衍射线成等角为初始位置($\rho=0°$)，在试样以衍射仪轴为轴的连续转动中(即 ρ 连续变化)记录衍射强度，此强度随 ρ 的变化就反映了极点密度沿极网径向的分布，如图 3.36(a)所示。低 ρ 区的测量范围是 $\rho<\theta_{hkl}$，欲得到完整极图，还需用高 ρ 区试样。

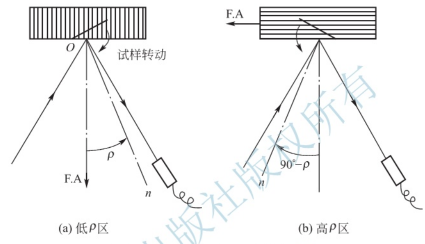


图 3.36　测定丝织构的衍射仪法

(2) 高 ρ 区　将丝并排黏合，以平行于丝轴的侧面作为测试面，同样需磨光、抛光和浸蚀。其初始位置衍射面的极点在基圆上($\rho=90°$)。高 ρ 区的测量范围是 $\rho=90°\sim(90°-\theta_{hkl})$。由于测量时试样处于非对称衍射位置，为使衍射强度真实反映极点密度，强度需修正，其修正系数 W 为

$$W=\frac{I_D(\phi=\phi')}{I_D(\phi=90°)}=1-\cot\phi\cdot\cot\theta \qquad (3-55)$$

式中，$\phi=90°-\rho$，将各不相同的 ϕ 测量的衍射强度 $I_D(\phi=\phi')$被相应的 W 除，就得到消除吸收影响而正比于极点密度的衍射强度。将经修正的强度绘出 $I_D\sim\rho$ 曲线，由 I_D的峰值位置求出 w(根据丝轴为 $\rho=0°$就可得到丝轴指数并绘制极图。由 $I_D\sim\rho$ 曲线还可对多分量丝织构进行定量分析，可以证明，每个织构分量都正比于 $I_D\sin\rho\sim\rho$ 曲线上相应峰的面积，图 3.37 所示铝丝的计算结果为：<111>织构的体积分数为 0.85，<100>织构的体积分数为 0.15。

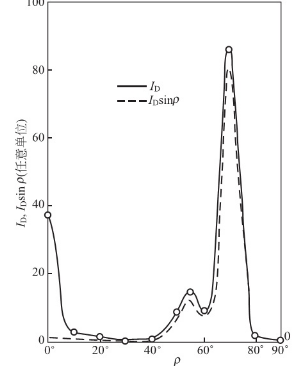


图 3.37　冷拉铝丝的 $I_D\sim\rho$ 曲线(实线)和 $I_D\sin\rho\sim\rho$ 曲线(虚线)

2. 反极图

极图是晶体学坐标 hkl 相对于宏观坐标的投影分布，而反极图是宏观坐标相对于微观坐标的

投影分布密度称为轴密度 W_{hkl}。图 3.38 为反极图投影关系示意图，多晶体中各晶粒的晶轴相对于某宏观坐标有各不相同的取向关系(图 3-38(a))，设想将此方位关系固定，然后将所有晶粒的晶轴都转为一致(图 3-38(b))，则与各晶粒“固结”的宏观坐标将在晶轴坐标系中有一分布。如果试样是无序多晶，此分布是均匀的；当有择优取向时，则出现偏聚。将某宏观坐标轴(如丝轴、轧面或轧向等)相对于晶体学坐标(001、011、111 等)的取向分布密度标注在标准投影三角形上就得到反极图。图 3.39 为挤压铝棒材的轴向反极图，图 3.40 为冷轧黄铜板的 *RD* 和 *ND* 反极图(图上的线条是等轴密度线)。

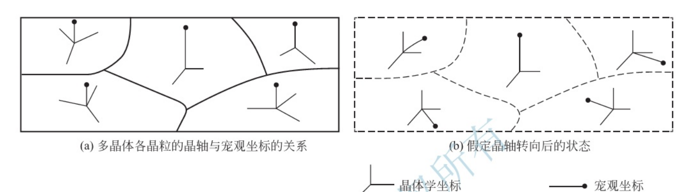


图 3.38　反极图投影关系示意图

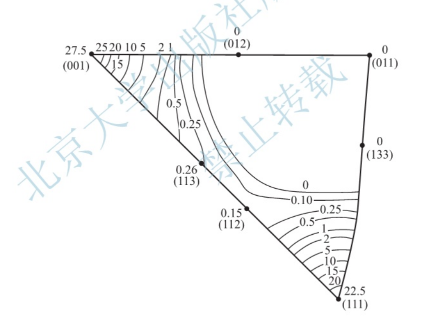


图 3.39　挤压铝棒材的轴向反极图

依照反极图的概念如图 3.38 的投影关系测定轴密度 W_{hkl} 是不可能的。实际上，W_{hkl} 是以 $\{hkl\}$ 面法线与宏观坐标平行的晶粒在晶体中所占的体积分数来表达。由 Harris 提出经 Horda 修正的轴密度计算公式如下：

$$W_{hkl}=\frac{I_{hkl}}{I_{R(hkl)}}\cdot\frac{\sum_{i=1}^{n}P_{h_ik_il_i}}{\sum_{i=1}^{n}\left[R_{h_ik_il_i}I_{h_ik_il_i}/I_{R(h_ik_il_i)}\right]}\tag{3-56}$$

式中，I_{hkl} 为织构试样 hkl 衍射累积强度；$I_{R(hkl)}$ 为无织构标样 hkl 衍射累积强度；P_{hkl} 为 hkl 面的多重性因子；n 为测量的衍射面数，脚标 i 表示第 i 根衍射线。取样时应将待测轴

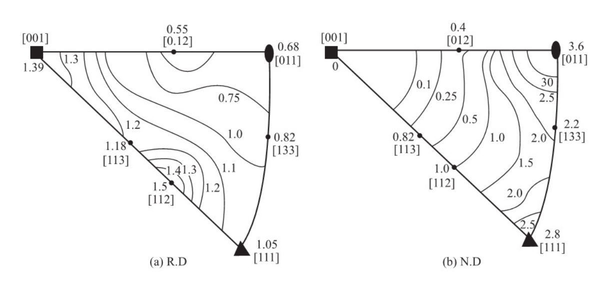


图 3.40　冷轧黄铜板的反极图

密度的宏观坐标轴作为测试面的法线，同时准备与待测材料相同的无织构标样，将其与待测试样以完全相同的条件测量，分别得到 $I_{R(hkl)}$ 和 I_{hkl}。光源选用波长较短的 Mo 靶或 Cu 靶来得到更多的衍射线，采取常规的 $\theta/2\theta$ 扫描，用步进扫描测量来获得尽可能准确的积分强度(可越过峰间的背底逐个扫描各衍射峰)，扫描过程中应令试样以表面法线为轴旋转(转速约 0.5～2 周/秒)，以便更多的晶粒参加衍射，达到统计平均的效果。将从试样和标样测得的积分强度代入公式(3-56)就可计算宏观坐标相对各 hkl 方位的轴密度 W_{hkl}，将他们标注在标准投影三角形内的相应位置上并画出等轴密度线就得到反极图。

反极图特别适应于描述丝织构，只需要一张轴向反极图就可以描述其全貌。测试时，取丝或棒的端面为测试面。如果丝径过小，则取多根捆扎成束，再切取端面试样。对板织构则需要作轧面、轧向反极图，有时还需要作横向反极图来进行核对，其轧向和横向反极图也需要制备多层叠合的试样。



1. 简述当进行物相定性分析和定量分析时，分别要注意哪些问题？

2. 试比较物相定量分析的内标法、K 值法和直接对比法的应用特点。

3. 有一碳的质量分数为 1%的淬火钢，经金相观察没有发现游离的碳化物。经过 X 射线衍射仪分析，奥氏体 311 反射的积分强度为 2.33(任意单位)，马氏体 112～211 线重叠，其积分强度为 16.32。试计算该钢中的奥氏体体积百分率。试验条件为 Co 靶、滤波片滤波，α-Fe 的点阵常数 $a=0.2866$nm，奥氏体的点阵常数为 $a=0.3571+0.0044W_C$，W_C 为碳的质量分数。

4. 为测定材料表面沿某个方向上的宏观应力，为什么可以不采用无应力标准试样进行对比？

5. 欲测黄铜试样的应力，用 CoK_α 照射(400)晶面，当 $\Psi=0°$时，$2\theta=150.4°$；当 $\Psi=40°$时，$2\theta=150.9°$，请计算试样表面的宏观应力。

6. 用 X 射线衍射方法测量宏观应力的基本原理是什么？对试样制备有何要求？

7. 平面 A 在极射赤面投影上是用通过 N 极、S 极和点 0°N、70°W 的大圆来代表，平

面 B 的极点位于 30°N、50°W，试求出该两面的夹角。

8. 在给定 μ 和 θ 的条件下，背反射针孔相和 X 射线衍射仪的 X 射线有效贯穿深度，哪个更大一些？

9. 将一根具有完全［110］丝织构的铁丝，用 CuK_α 照射得到一张透射针孔照片，金属丝垂直放置。试问在最低角的 110 德拜环上能出现几个织构斑？它们应当分布在什么方位角度上？

第4章

热 分 析



知识要点	掌握程度	相关知识
热分析技术分类	熟悉热分析技术的分类和各种热分析技术的研究对象。	专业词汇的表述； 热分析方法。
差热分析	了解差热分析原理及仪器； 掌握差热分析曲线、数据处理和差热分析曲线的影响因素。	差热分析； 吸热与放热过程； 差热分析影响因素。
差示扫描量热法	了解差示扫描量热仪的构造及工作原理；掌握差示扫描量热曲线及其数据处理和差示扫描量热曲线的影响因素。	差示扫描量热法； 功率补偿式扫描量热法和热流式差示扫描量热法； 差示扫描量热法的影响因素。
热重分析	了解热重分析仪的结构及工作原理；掌握热重曲线的含义和热重曲线的影响因素。	热重分析； 等温热重法和非等温热重法； 变位法和零位法。

导入案例

我国公安消防机构20世纪80年代开始将热分析技术应用于火灾原因分析与鉴定。热分析可为分析、鉴定火灾物证的热行为提供数据或“热指纹”图。这些数据或热指纹是认定起火部位、蔓延方向、起火点、起火原因的依据，并且与相应标准物比较可鉴别物质的种类、物质在火场中的受热程度和该物质所在火场位置温度及其火灾危险性大小。热分析技术以其快速、高效的特点和独特的分析方法而在火灾原因调查领域中的诸多方面得到很好的应用。物质的热自燃大多是由于热不稳定物质在一定温度下放热，因通风性不好、蓄热、热量散失不出去而造成的。差示量热扫描法可以分析出不稳定物质最初自身开始产生热量的温度(即起始发热温度)，并根据物质在火灾前的环境状况下是否可能到达此温度，从而确定热自燃火灾原因。例如，2001年10月14日，江苏省响水县玉龙纺织有限公司棉花仓库露天堆垛突然起火，1060件棉花包，近100吨的棉花全部过火，造成了15万余元的经济损失。经现场勘查和调查访问，查实响水县玉龙纺织有限公司的仓库中的棉花是从私人作坊收取的，棉花包内含有大量的碎棉籽、棉籽屑等杂质。火灾发生前几天，一直有雨，空气湿度较高。在这样的内外条件下，棉花会因多种因素而产生大量的热量。

棉花在采摘加工过程中，难免会沾染上大量的微生物，在潮湿的情况下，微生物极易生长繁殖，而且棉纤维化学组成中的脂肪、蜡质、糖类物质等，又为微生物提供了养料，当棉花含水量较高时，微生物就能迅速生长繁殖，并分泌出纤维酶和酸，使棉纤维产生不稳定的物质，同时放出热量。有资料显示，因发酵而产生的热量可使棉花包内部温度升到80℃左右。

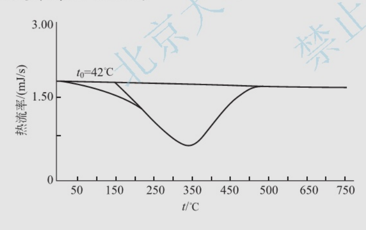


图 4.0 碎棉籽的热谱图

经公安部消防局火灾原因技术鉴定中心差示量热扫描(DSC)鉴定，样品中的碎棉籽在42℃时就开始氧化放热，且起始发热温度到自燃温度之间放热持续不断，无吸热现象，见图4.0。

从热谱图上可以看出，棉花温度已超过了起始发热温度42℃。一旦超过起始发热温度，随着温度升高热量会持续不断的放出，由于热量积聚达到自燃点，最终使棉花发生自燃。

物质在温度变化过程中，往往伴随着微观结构和宏观物理、化学等性质的变化，宏观上的物理、化学性质的变化过程通常与物质的组成和微观结构相关联。通过测量和分析物质在加热和冷却过程中的物理、化学性质的变化，可以对物质进行定性、定量分析，以帮助我们进行物质的鉴定，为新材料的研究和开发提供热性能数据和结构信息。

热分析方法是利用热学原理对物质的物理性能或成分进行分析的方法总称。根据国际热分析协会(ICTA)对热分析方法的定义，热分析是在程序控制温度下，测量物质的物理性质随温度变化的一类技术。所谓“程序控制温度”是指用固定的速度加热或冷却，所谓“物理性质”则包括物质的质量、温度、热焓、尺寸、机械、声学、电学及磁学性质等。

热分析的发展历史可追溯到200多年前。1780年，英国的Higgins在研究石灰黏结剂的过程中第一次使用天平测量了实验受热时，石灰黏结剂所产生的重量变化。1899年，英国的Roberts和Austen将两个热电偶反向连接，采用热分析的方法直接记录样品和参比物之间的温差随时间变化的规律。1915年日本的本多光太郎提出了“热天平”概念并设计了世界上第一台热天平。至二次世界大战以后，热分析技术得到了飞快的发展，20世纪40年代末商业化电子管式差热分析仪问世，60年代又实现了微量化。1964年，Wattson和O'eill等提出了“差示扫描量热”的概念，进而发展成为差示扫描量热技术，使得热分析技术不断发展壮大。

经过数十年的快速发展，热分析已经形成一类拥有多种检测手段的仪器分析方法，它可以用于检测物质因受热而引起的各种物理、化学变化，参与各学科领域中的热力学和动力学问题的研究，使其成为各学科领域的通用技术，并在各学科间占有特殊的重要地位。

4.1 热分析技术的分类

热分析是在程序控制温度下，测量物质的物理性质随温度变化的一类技术。ICTA根据所测定的物理性质，将所有的热分析技术划分为9类17种，如表4-1所示。

表4-1 热分析技术的分类

物理性质	分析技术名称	简称	物理性质	分析技术名称	简称
质量	热重法	TG	焓	差示扫描量热法	DSC
	等压质量变化测定	—	尺寸	热膨胀法	—
	逸出气体检测	EGD	力学性质	热机械分析	TMA
	逸出气体分析	EGA		动态热机械分析	DMA
	放射热分析	—	声学性质	热发声法	—
	热微粒分析	—		热声学法	—
温度	加热曲线测定	—	光学性质	热光学法	—
	差热分析	DTA	电学性质	热电学法	—
	—	—	磁学性质	热磁学法	—

这些热分析技术不仅能独立完成某一方面的定性、定量测定，而且还能与其他方法互相印证和补充，成为研究物质的物理、化学性质及其变化过程的重要手段。它在基础科学和应用科学的各个领域都有极其广泛的应用。

差热分析、差示扫描量热法、热重分析和热机械分析是热分析的四大支柱，用于研究物质的晶型转变、熔化、升华、吸附等物理现象以及脱水、分解、氧化、还原等化学现象。它能快速提供被研究物质的热稳定性、热分解产物、热变化过程的焓变、各种类型的相变点、玻璃化温度、软化点、热容、纯度、爆破温度数据，以及高聚物的表征及结构性能研究，也是进行相平衡研究和化学动力学过程研究的常用手段。


阅读材料4-1

热分析技术的发展

最早发现的一种热分析现象是热失重，由英国人 Edgwood 在 1786 年研究陶瓷黏土时首先观察到的，他注意到加热陶瓷黏土到达暗红色时有明显的失重，而在其前后的失重都极小。1887 年法国的 Le Chatelier(图 4.1)使用了热电偶测量温度的方法对试样进行升温或降温来研究黏土类矿物的热性能，获得了一系列黏土试样的加热和冷却曲线，根据这些曲线去鉴定一些矿物试样。此外，他使用了尚纯度物质(如水、硫、金等)作为标准物质来标定温度。为了提高仪器的灵敏度，以便观察黏土在某一特定温度时的吸热或放热现象，采用了分别测试试样温度与参比物温度之差的差示法读得数据，第一次发表了最原始的差热曲线。为此，人们公认他为差热分析技术的创始人。


图 4.1　Le Chatelier(1850—1936)
法国化学家

1875 年，以优异的成绩毕业于巴黎工业大学，1887 年获博士学位，随即在高等矿业学校取得普通化学教授职位。1907 年兼任法国矿业部长，在第一次世界大战期间出任法国武装部长，1919 年退休。

他研究过水泥的煅烧和凝固、陶器和玻璃器皿的退火、磨蚀剂的制造以及燃料、玻璃和炸药的发展等问题。发明了热电偶和光学高温计，1877 年提出用热电偶测量高温，光学高温计可顺利测定 3000℃以上的高温。此外，还发明了氧炔焰发生器，迄今还用于金属的切割和焊接。

1888 年宣布了勒夏特列原理。可使某些工业生产过程的转化率达到或接近理论值，同时也可以避免一些并无实效的方案，其应用非常广泛。

1899 年，英国人 Roberts Austen(图 4.2)改进了 Le Chatelier 温差测量时的差示法，他把试样与参比物放在同一炉中加热或冷却，并采用两对热电偶反向串联，分别将热电偶插入试样和参比物中的测量方法，提高了仪器的灵敏度和重复性。

18 岁进入皇家矿业学院，后在造币厂从事金、银和合金成分的研究。

用量热计法测定银铜合金的凝固点，并首先用“冰点”曲线表示其实验成果。1885 年开始研究钢的强化，同时着手研究少量杂质对金的拉伸强度的影响，并在 1888 年的论文中加以阐述，成为早期用元素周期表解释一系列元素特性的范例。

采用 Pt/(Pt－Rh)热电偶高温计测定了高熔点物质的冷却速率，创立共晶理论。他用显微镜照相研究金属的金相形貌。为纪念他，把 γ-铁及其固溶体的金相组织命名为奥氏体(Austenite)。所著的《冶金学研究入门》一书很有影响。1875 年当选为英国皇家学会会员。


图 4.2　Roberts Austen(1843—1902)英国冶金学家

另一种重要的热分析方法是热重法。1915 年日本的本多光太郎发明了第一台热天平。由于当时的差热分析仪和热天平是极为粗糙的，重复性差、灵敏度低、分辨力也不

高，因而很难推广。所以，在一段很长时间内进展缓慢。第二次世界大战后，由于仪器自动化程度的提高，热分析方法的普及，在20世纪40年代末，美国的Leeds和Northrup公司，开始制作了商品化电子管式的差热分析仪。此后，也出现了商品化的热天平。当然，初期的热分析仪器体积庞大，价格昂贵，试样虽大。

在1955年以前，人们进行差热分析实验时，都是把热电偶直接插到试样和参比物中测量温度和差热信号的，这样容易使热电偶被试样或试样分解出来的气体所污染而老化。1955年Boersma针对这种方法的缺陷提出了改进办法，即坩埚里面放试样或参比物，而坩埚的底壁与热电偶接触。目前的商品化差热分析仪都采用了这种办法。

1953年Teitelbaum发明了逸气检测法，即对试样在加热时放出的气体进行检测。

1959年Grim发明了逸气分析法，即对试样在加热时放出的气体进行定性和定量的分析。

1962年Gillham发明了扭辫分析法，主要用于测量高分子材料的模量和内耗等参数随温度变化曲线。

1963外Waston和O'Neill等发明了差示扫描量热法。后来，国际热分析协会称它为功率补偿式差示扫描量热法。根据这个方法生产出来的仪器称为功率补偿式差示扫描量热仪。

20世纪70年代末，英国PerkinElmer公司制成商品化的专用于热分析仪器方面的微处理机温度控制器，接着日本理学电机、第二精工舍、岛津、瑞士Mettler、美国Du-Pont、德国Netzsch等公司相继制成了类似的产品。在80年代初各公司先后又把微型计算机用于热分析方面的数据处理中，并制成商品化的热分析数据台。我国在1967年上河天平仪器厂试制成功了第一台TR—632型自动记录热天平，1969年制成第一台DTA—A型自动记录差示热天平(差热分析和热天平同时联用)，自1976年起先后与华东化工学院协作制成国内第一台CDR—1型功率补偿式差示扫描量热仪，1979年制成CRY—1型中温差热分析仪，1980年制成CDR—2型低温功率补偿式差示扫描量热仪，1981年制成CRY—2型高温差热分析仪和WRT—1型微量热天平，1983年制成PRT—1型普通热天平和PRY—1型普通差热分析仪，1984年制成RJY—1型热机械分析仪，1985年制成WRT—2型微量热天平，1987年制成微机程序温度控制器，热分析数据处理台和ZRY—1型综合热分析仪。北京光学仪器厂也生产类似的热分析仪。还有长沙仪器厂、长春非金属试验机厂、承德仪器厂、丹东仪器厂、北京显示仪器厂等也生产少量的热分析仪器。此外，还有各单位制作的一些热分析仪器，如中科院化学所的热释电仪和微机化动态粘弹仪谱，原核工业部903所的微量热量计，中国纺织大学的纤维热机械分析仪等等。

从热分析技术的应用来看，19世纪末到20世纪初，差热分析法主要用来研究黏土、矿物以及金属合金方面。到20世纪中期，热分析技术才应用于化学领域中，起初应用于无机物领域，而后才逐渐扩展到络合物、有机化合物和高分子领域中，现在已成为研究高分子结构与性能关系的一个相当重要的工具。在70年代初，又开辟了对生物大分子和食品工业方面的研究。从80年代开始应用于胆固醇和前列腺结石的研究以及检测解毒药的毒性和两活性等。

现在，随着新的学科和材料工业的不断发展，热分析所研究的物质由无机物(金属、矿物、陶瓷材料等）逐步扩展到有机物、高聚物、药物、络合物、液晶和生物高分子、

空间技术等。目前热分析已广泛应用于化学、化工、物理、石油、冶金、生物化学、地球化学、陶瓷、玻璃、医药、食品、塑料、土壤、炸药、地质、海洋、电子、能源、生物技术、空间技术等领域中。

资料来源：http：//bbs. instrument. com. cn/forum-436. htm

4.2　差 热 分 析

差热分析(DTA)是在程序控制温度下测定物质和参比物(基准物，是在测量温度范围内不发生任何热效应的物质)之间的温度差和温度关系的一种技术。物质在加热或冷却过程中的某一特定温度下，往往会发生伴随有吸热或放热效应的物理、化学变化，如晶型转变、沸腾、升华、蒸发、熔化等物理变化，以及氧化还原、分解、脱水和解离等化学变化。另有一些物理变化如玻璃化转变，虽无热效应发生但热容等某些物理性质也会发生改变。此时物质的质量不一定改变，但是温度是必定会变化的。差热分析就是在物质这类性质基础上建立的一种技术。

4.2.1　差热分析原理

由物理学可知，具有不同自由电子束和逸出功的两种金属接触时会产生接触电动势。由图 4.3 所示，当金属丝 A 和金属丝 B 焊接后组成闭合回路，如果两焊点的温度 t_1 和 t_2 不同就会产生温差电动势，闭合回路有电流流动，检流计指针偏转。温差电动势的大小与 t_1、t_2 之差成正比。如把两根不同的金属丝 A 和金属丝 B 以一端相焊接(热端)，置于需测温部位；另一端(冷端)处于冰水环境中，并以导线与检流计相连，此时所得的温差电动势近似于热端温度成正比，构成了用于测温的热电偶。如将两个反极性的热电偶串联起来，就构成了可用于测定两个热源之间温度差的温差热电偶。将温差热电偶的一个热端插在被测试样中，另一个热端插在待测温度区间不发生热效应的参比物中，试样和参比物同时升温，测定升温过程中两者温度差，就构成了差热分析的基本原理。

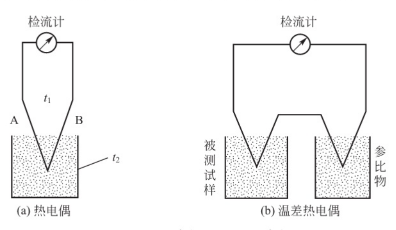


图 4.3　热电偶和温差热电偶

4.2.2　差热分析仪

热分析仪一般由加热炉、试样容器、热电偶、温度控制系统及信号放大系统、显示记

录系统等部分组成。其装置如图 4.4 所示。

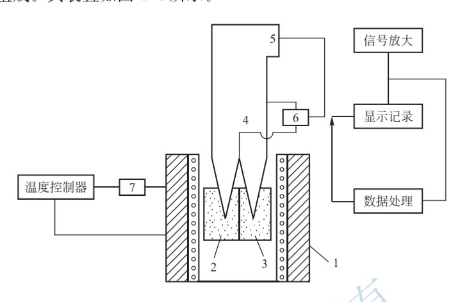


图 4.4　差热分析装置示意图

1—加热炉；2—试样；3—参比物；4—测温热电偶；
5—温差热电偶；6—测温元件；7—温控元件

热电炉是加热试样的装置。作为差热分析用的加热炉需满足以下要求，炉内应有均匀的温度区，以使试样能均匀受热；程序控制温度下能以一定的速率均匀升、降温，控制精度要高；加热炉的热容量要小，以便于调节升、降温速率；加热炉的线圈应无感应现象，以防对热电偶产生电流干扰；加热炉的体积要小、质量要轻，以便于操作和维修。

根据发热体的不同可将加热炉分为电热丝炉、红外加热炉和高频感应加热炉等形式。按炉膛的形式可分为箱式炉、球形炉和管状炉，其中管状炉使用最广泛。若按加热炉放置的形式又分为直立和水平两种。作为炉管的材料和发热体的材料应根据使用温度的不同进行选择常用的有镍铬丝、铂丝、铂铑丝、钼丝、硅碳棒、钨丝等，使用温度范围为 900～2000℃。

用于差热分析的试样通常是粉末状。一般将待测试样和参比物先装入样品坩埚内后置于样品支架上。样品坩埚可用陶瓷、石英玻璃、刚玉和钼、铂、钨等为材料。作为样品支架的材料，在耐高温的条件下，以选择传导性能好的材料为宜。在使用温度不超过 1300℃时可采用金属镍或一般耐火材料作为样品支架，超过 1300℃时则用刚玉质材料为宜。

热电偶是差热分析中的关键元件。要求热电偶材料能产生较高的温差电动势并与温度呈线性关系，测温范围广，且在高温下不受氧化及腐蚀；电阻随温度变化要小，电导率要高，物理稳定性好，能长期使用；便于制造、机械强度高，价格便宜。热电偶冷端的温度变化将影响测试结果，可采用一定的冷端补偿法或将其周围定在一个零点，如置于冷水混合物中，以保证准确地测温。

温度控制系统主要由加热器、冷却器、温控元件和程序温度控制器组成。由于程序温度控制器中的程序毫伏发生器发出的毫伏数和时间呈线性增大或减小的关系，可使加热炉的温度按给定的程序均匀地升高或降低。升高速率要求在 1～100℃/min 范围内变化，常用的为 1～20℃/min。该系统要求保证能使炉温按给定的速率均匀地升高或降低。

信号放大系统的作用是将温差热电偶所产生的微弱温差电动势放大，增幅后输送到显示记录系统。

显示记录系统的作用是把信号放大系统所检测到的物理参数对温度作图。可采用电子电位差记录仪或电子平衡电桥记录仪、示波仪、$X-Y$ 函数记录仪以及照相式的记录方式等以数字、曲线或其他形式直观地显示出来。该系统的作用时将所检测到的物理参数对温度的曲线或数据作进一步的分析处理，直接计算出所需要的结果和数据由打印机输出。

在差热分析中温度的测定至关重要。由于各种 DTA 仪器的设计、所使用的机构材料和测温的方法各有差别，测量结果会相差很大。为此 ICTA 公布了一组温度标定物质，列于表 4－2 中，以它们的相变温度作为温度的标准，进行温度校正。

表 4－2　ICTA 推荐的温度标定物质

物质	转变相	平衡转变温度/℃	DTA 平衡值	
			外延起始温度/℃	峰温/℃
KNO_3	s－s	127.7	128	135
In(金属)	s－l	157	154	159
Sn(金属)	s－l	231.9	230	237
$KClO_4$	s－s	299.5	299	309
$AgSO_4$	s－s	430	424	433
SiO_2	s－s	573	571	574
K_2SO_4	s－s	583	582	588
K_2CrO_4	s－s	665	665	673
$BaCO_3$	s－s	810	808	819
$SrCO_3$	s－s	925	928	938

4.2.3　差热分析曲线及其数据处理

1．差热分析曲线

DTA 曲线是以温度为横坐标，以试样和参比物的温差 ΔT 为纵坐标，以显示试样在缓慢加热和冷却时的吸收与放热过程，吸热时呈谷峰，放热时呈高峰，见图 4.5 所示。

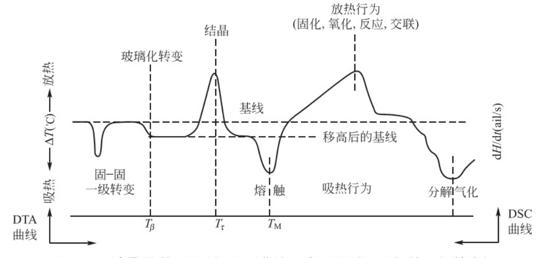


图 4.5　高聚物的 DTA 和 DSC 曲线示意图(固相–固相的一级转变)

由于热电偶的不对称性，试样、参比物(包括它们的容器)的热容、导热系数不同，在等速升温情况下划出的基线并非 $\Delta T=0$ 的线，而使接近 $\Delta T=0$ 的线，如图 4.6中的 ΔT_a 线。另外升温速度的不同，也会造成基线的漂移。

当加热温度超过了某点后，试样发生了某种吸热反应，ΔT 不再是定值，而随温度的升高急剧增大，即试样发生了吸热反应。就需要环境(保温金属块)向试样提供热量。由于环境供热量的速度有限。吸热使试样的温度上升变慢，从而使 ΔT 增大。达到 b 点时出现极大值，吸热反应开始变缓，直到 c 点时反应停止，试样自然升温。

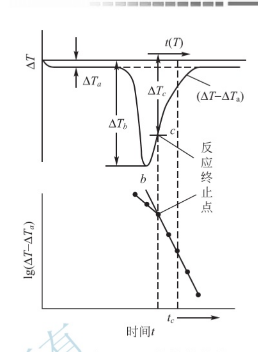


图 4.6　确定 DTA 吸热转变曲线及反应终点的作图法

关于反应终点 c 的确定方法是假设物质的自然升温(或降温)的过程是按指数规律变化的，则可用 b 点以后的一段曲线数据，以 $\lg[\Delta T-\Delta T_a]$对 T 作图，即可得到图 4.6 下端的曲线。曲线上开始转折(即不服从指数规律)的点即为 c 点。

2. 数据处理

差热曲线的数据处理主要是转变(反应)温度的确定和峰面积的测量。转变温度的确定可利用切线法求出曲线的拐点，该拐点即为温度转变点。如图 4.7 是利用 DTA 测定聚苯乙烯的玻璃化温度。由于聚苯乙烯的玻璃态与高弹态的比热不同，所以在差热曲线上有一个转折，利用切线法求得 $T_g=82℃$。

峰面积的测量包括确定峰面积的范围和计算其大小。确定峰面积的界限，目前常用方法有两种经验性作图法，如图 4.8 所示。峰面积范围确定后，计算其大小时，用称量法、数格法、求积仪法及用计算机处理。

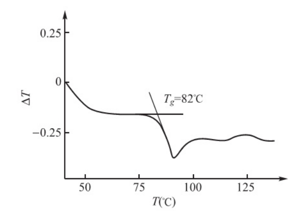


图 4.7　转变(反应)温度的确定方法

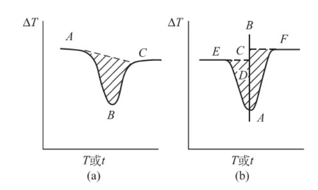


图 4.8　确定峰面积界限的作图法

4.2.4　差热分析曲线的影响因素

差热分析是一种热动态技术，在测试过程中体系的温度不断变化，引起物质的热性能变化，因此许多因素都可影响 DTA 曲线的基线、峰形和温度。归纳起来，影响 DTA 曲线的主要因素有下列几个方面：

1. 仪器因素

仪器通常是固定的，一般只能在某方面，如坩埚或热电偶等方面作有限选择。但在分析不同仪器获得的实验结果或考虑仪器更新时，仪器因素不容忽视。

(1) 加热炉的机构和尺寸。加热炉的均温区与加热炉的结构和尺寸有关，而差热基线又与均温区的好坏有关，因此加热炉的结构尺寸合理，均温区号，差热基线直，检测性能也稳定。一般而言，加热炉的炉膛直径越小，长度越长，均温区就越大，且均温区的温度梯度就越小。

(2) 坩埚材料和形状。坩埚材料包括铝、不锈钢、铂金等金属材料和石英、氧化铝、氧化铍等非金属材料，其传热性能各不相同。金属材料坩埚的热传导性能好，基线偏离小，但是灵敏度低，峰谷较小。非金属材料坩埚的热传导性差，容易引起基线偏离，但灵敏度较高，较少的样品就可获得较大的差热峰谷。坩埚的直径大，高度小，试样容易反应，灵敏度高，峰形也尖锐。

(3) 热电偶性能与位置。热电偶的性能会影响差热分析的结果。热电偶的接点位置、类型和大小等因素都会对差热分析曲线的峰形、峰面积及峰温等产生影响。此外，热电偶在试样中的位置不同，也会使热峰产生的温度和热峰面积有所改变。这是因为物料本身具有一定的厚度，因此表面物料的物理化学过程进行的较早，而中心部分较迟，使试样出现温度梯度。实验表明，将热电偶热端置于坩埚内物料的中心可获得较大的热效应。因此，热电偶插入试样和参比物时，应具有相同的深度。

2. 试样因素

(1) 热容和热导率变化。试样的热容和热导率的变化会引起差热分析曲线的基线变化。一台性能良好的差热分析仪的基线应是一条水平线，但试样差热曲线的基线在热反应前后往往不会停留在同一水平面上。这是由于试样在热反应前后热容和热导率变化的缘故。反应前基线低于反应后基线，表明反应后热容减小。反应前基线高于反应后基线，表明反应后热容增大。反应前后热导率的变化也会引起基线类似的变化。

当试样在加热过程中热容和热导率都发生变化，而且加热速度较快，灵敏度较高的情况下，差热分析曲线的基线随温度的升高可能会有较大的偏离。

(2) 试样的颗粒度、用量及装填密度。颗粒度的影响较复杂，以采用小颗粒样品为好，通常样品应磨细过筛并在坩埚中装填均匀。

试样用量多，热效应大，峰顶温度滞后，容易掩盖邻近小峰谷。特别对反应过程中有气体放出的热分解反应，试样的用量影响气体达到试样表面的速度。

试样的装填密度即试样的堆积方式，决定着等量试样体积的大小。在试样用量、颗粒度相同的情况下，装填密度不同也影响产物的扩散速率和试样的传热快慢，因而影响DTA 曲线的形态。通常采用紧密填装方式。

(3) 参比物。参比物是在一定温度下不发生分解、相变、破坏的物质，是在热分析过程中起着与被测物质相比较的标准物质。从差热分析曲线原理可以看出，只有当参比物和试样的热性质、质量、密度等完全相同时才能在试样无任何类型能量变化的相应温度内保持温差为零，得到水平的基线，实际上这是不可能达到的。与试样一样，参比物的导热系数也受许多因素的影响，例如热容、密度、粒度、温度和装填方式等，这些因素的变化均能引起差热分析曲线基线的偏移。因此，为了获得尽可能与零线接近的基线，需要选择与

试样导热系数尽可能相近的参比物。

因此，要测好被测物质的差热分析曲线，必须选择热传导和热容与试样尽可能接近的物质作参比物，有时为了使试样的导热性能与参比物相近，可在试样中添加适量的参比物使试样稀释；试样和参比物均应控制相同的粒度，装入坩埚的致密程度、热电偶插入深度也应一致。

3. 实验条件

(1) 升温速率。在差热分析中，升温速率对差热分析曲线的基线、峰形和温度都有明显的影响。升温越快，更多反应将发生在相同的时间间隔内，峰的高度、峰顶或温差将会变大，因此出现尖锐而狭窄的峰。同时，不同的升温速率还会明显影响峰顶温度。随着升温速率的提高，峰形变得尖而窄，形态拉长，峰温增高。

升温速率降低时，峰谷宽、矮，形态扁平，峰温降低。升温速率不同还会影响相邻峰的分辨率，较低的升温速率使相邻峰容易分开，而升温速率太快容易使相邻峰谷合并。一般常用的升温速率为1～10K/min。

(2) 压力和气氛。压力对差热反应中体积变化很小的试样影响不大，而对于体积变化明显的试样则影响显著。在外界压力增大时，试样的热反应温度向高温方向移动；当外界压力降低或抽成真空时，热反应的温度向低温方向移动。

实验表明，炉内气氛的气体与试样的热分解产物一致时，分解反应所产生的起始、终止和峰顶温度趋向增高。

通常进行气氛控制有两种形式。一种是静态气氛，一般为封闭系统，随着反应的进行，样品上空逐渐被分解的气体所包围，将导致反应速度减慢，反应温度向高温方向偏移。另一种是动态气氛，气氛流经试样和参比物，分解产物所产生的气体不断被动态气氛带走。只要控制好气体的流量就能获得重现性好的实验结果。

4.3 差示扫描量热法

差示扫描量热法(DSC)是在程序控制温度条件下，测量输入给样品与参比物的能量差随温度或时间变化的一种热分析方法。由于差热分析法只是间接以温差变化表达物质物理或化学变化过程中热量的变化(吸热或放热)，其差热分析曲线影响因素很多，难于进行定量分析，因此发展了差示扫描量热法。

4.3.1 差示扫描量热仪的结构及其工作原理

差示扫描量热法按测量方式的不同分为功率补偿式扫描量热法和热流式差示扫描量热法两种。

1. 功率补偿式差示扫描量热法

功率补偿式差示扫描量热法是采用零点平衡原理。该类仪器包括外加热功率补偿差示扫描量热计和内加热功率补偿差示扫描量热计两种。

外加热功率差示扫描量热计的主要特点是试样和参比物仍放在外加热炉内加热的同时，都附加有独立的小加热器和传感器，即在试样和参比物容器中各装有一组补偿加热

丝。其结构如图 4.9 所示。整个仪器由两个控制系统进行监控，其中一个控制温度，使试样和参比物在预定速率下升温或降温；另一个控制系统用于补偿试样和参比物之间所产生的温差，即当试样由于热反应而出现温差时，通过补偿控制系统使流入补偿加热丝电流发生变化。例如，当试样吸热时，补偿系统流入试样侧加热丝的电流增加；试样放热时，补偿系统流入参比物侧，加热丝电流增大，直至试样和参比物二者热量平衡，差热消失。这就是零点平衡原理。这种 DSC 仪经常与 DTA 仪组装在一起，通过更换样品支架和增加功率补偿单元达到既可以作为差热分析又可作为差示扫描量热法分析的目的。

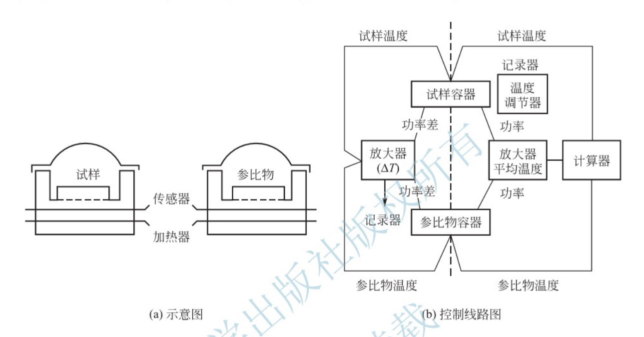


图 4.9 功率补偿差示扫描量热仪示意图

平均温度控制回路与差示温度控制回路交替工作受同步控制电路所控制，交替次数一般为 60 次/s。

上述得到的 DSC 曲线，反映了输入给试样和参比物的功率差与试样和参比物的平均温度(即程序温度)的关系，其峰面积与热效应成正比。

内加热功率补偿差示扫描量热计则无外加热炉，直接用两个小加热器进行加热，同时进行功率补偿。由于不使用大的加热炉，因此仪器的热惰性小、功率小、升降温速率很快。但这种仪器随着试样温度的增加，样品与周围环境之间的温度梯度越来越大，造成大量热量的流失，大大降低了仪器的检测灵敏度和精度。因此这种 DSC 仪的使用温度较低。

2. *热流式差示扫描量热法*

热流式 DSC 仪的测温计数与 DTA 仪一样，也是测量试样和参比物的温度差与温度的关系。但它的定量测量性能好。这类仪器用差热电偶或差热电偶堆测量温度差，并用外加热炉实现程序升温。

4.3.2 差示扫描量热曲线及其数据处理

1. *差示扫描量热曲线*

差示扫描量热曲线(DSC 曲线)是在差示扫描量热测量中记录的以热流率 dH/dt 为纵坐标，以温度或时间为横坐标的关系曲线。与差热分析一样，它也是基于物质在加热过程

中发生物理、化学变化的同时伴随有吸热、放热现象出现。因此，差示扫描量热曲线的形态外貌与差热曲线完全一样，如图 4.5 所示。

2. 数据处理

在处理实验数据时，峰面积的测量常用的方法和 DTA 相同。对于功率补偿型 DSC 熔点的测定数据的处理，推荐一种修正由试样坩埚和支持器间热阻(R_0)引起的温度滞后对测定结果影响的方法。该方法是在测得纯铟的 DSC 曲线后求得峰左侧斜边的斜率$(1/R_0)\cdot(\mathrm{d}T_P/\mathrm{d}t)$，再从所研究试样的 DSC 曲线的峰顶作斜率相同的直线，以它与基线的交点(B 或 B')作为试样的熔点，如图 4.10 所示。这里的基线一般指升温基线，此时的熔点为 B'的温度。

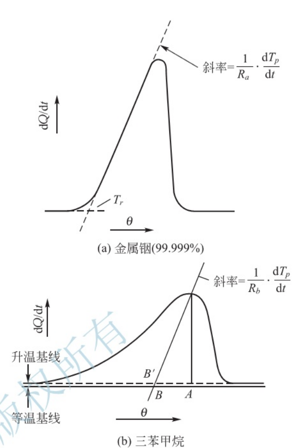


图 4.10 功率补偿 DSC 确定熔点的方法

4.3.3 差示扫描量热曲线的影响因素

由于 DSC 和 DTA 都是以测量试样焓变为基础，所用仪器的原理和结构相同或者相近，所以影响 DTA 的各种因素对 DSC 也有影响。但是由于 DSC 法试样用量少(10mg 以下)，因而试样内的温度梯度较小和气体的扩散阻力下降，因而某些因素对 DSC 的影响程度与对 DTA 的影响程度不同。影响 DSC 的主要因素是样品、试验条件。

(1) 样品因素。样品因素中主要是试样性质、粒度以及参比物的性质。如聚合物和液晶的热历史对 DSC 曲线有较大的影响。

(2) 试验条件。试验条件中主要是升温速率，它影响 DSC 曲线的峰温 T_P 和峰形。一般来说，升温速率越大，峰温越高、峰面积越大和峰形越尖锐。其次是炉内气氛类型和气体性质，它们可影响峰的起始温度、峰温，甚至使过程的焓变也不同。再次，试样量和稀释情况对 DSC 曲线也有影响。试样量小和稀释量较多，DSC 曲线出峰明显，分辨率高，基线漂移也小。但试样量过少，会使本来很小的峰消失。

4.4 热重分析

在热分析技术中热重法使用最为广泛，该研究一般在静止或流动的活性或惰性气体环境下进行。所含因素如试样的质量、状态、加热速率、湿度、环境条件都是可变的，在热重分析中这些因素的变化对测得的质量、温度曲线将产生显著影响，并可用来估计热敏元件与试样间的热滞后关系，因此在表示测定结果时，所有以上条件都应被标明，以便他人进行重复实验。热重法通常有下列两种类型：等温热重法——在恒温下测定物质质量变化与时间的关系；非等温热重法——在程序控温下测定物质质量变化与温度的关系。

4.4.1 热重分析仪的结构与基本原理

热重法(TG)是对试样的质量随以恒速进行的温度变化而发生的改变量或在等温条件下随时间变化而发生的改变量进行测量的一种动态技术。热重法所用的仪器称为热重分析仪或热天平，其基本结构如图 4.11 所示，一般由精密天平和线形程序控温的加热炉所组成。热天平是根据天平梁的倾斜与质量变化的关系进行测定的，通常测定质量变化的方法有变位法和零位法两种。

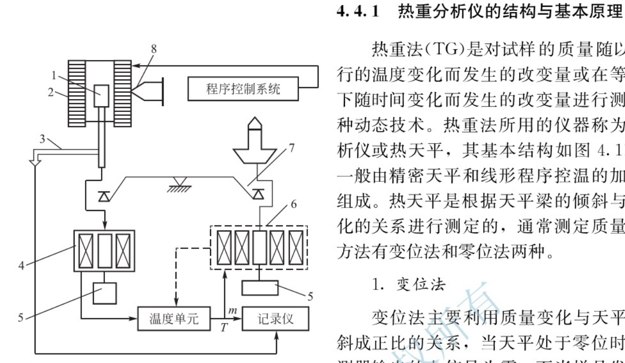


图 4.11 热重分析仪结构图

1—试样支持器；2—加热炉；3—测温热电偶；4—传感器(差动变压器)；5—平衡锤；6—阻尼及天平复位器；7—天平；8—阻尼信号

1. 变位法

变位法主要利用质量变化与天平梁的倾斜成正比的关系，当天平处于零位时位移检测器输出的电信号为零；而当样品发生质量变化时，天平梁产生偏移，此时检测器相应地输出电信号，该信号可通过放大后输入记录仪进行记录。

2. 零位法

当质量变化引起天平梁的倾斜时，用电磁作用力使天平梁恢复到原来的平衡位置，所施加的力与质量变化成正比。当样品质量发生变化时，天平梁产生倾斜，此时位移检测器所输出的信号通过调节器向磁力补偿器中的线圈输入一个相应的电流，从而产生一个正比于质量变化的力，使天平梁复位到零位。输入线圈的电流可转换成电信号输入记录仪进行记录。

热重分析仪的天平具有很高的灵敏度(可达到 0.1μg)。天平灵敏度越高，所需试样用量越少，在 TG 曲线上质量变化的平台越清晰，分辨率越高。此外，加热速率的控制与质量变化有密切的关联，因此高灵敏度的热重分析仪更适用于较快的升温速率。

4.4.2 热重曲线

由热重法记录的质量变化对温度的关系曲线称为热重曲线(TG 曲线)，它表示过程的失重累积量，属积分型曲线。从热重曲线可得到试样组成、热稳定性、热分解温度、热分解产物和热分解动力学等有关数据。

热重分析得到的是程序控制温度下物质质量与温度关系的曲线，即热重曲线，横坐标为温度或时间，纵坐标为质量，也可用失重百分率等其他形式表示。

由于试样质量变化的实际过程不是在某一温度下同时发生并瞬间完成的，因此热重曲线的形状不呈直角台阶状，而是形成带有过渡和倾斜区域的曲线。曲线的水平部分(即平台)表示质量是恒定的，曲线斜率发生变化的部分表示质量的变化。

4.4.3 热重曲线的影响因素

热重分析和差热分析一样，也是一种动态技术，其试验条件、仪器的结构与性能、试

样本身的物理化学性质以及热反应特点等多种因素都会对热重曲线产生明显的影响。来自仪器的影响因素主要有基线、试样支持器和测温热电偶；来自试样的影响因素有质量、粒度、物理化学性质和装填方式等；来自实验条件的影响因素有升温速率、加热炉内气氛等。

1. 热重曲线的基线漂移

热重曲线的基线漂移是指试样没有变化而记录曲线却指示出有质量变化的现象，它造成失重或增重的假象。这种漂移主要与加热炉内气体的浮力效应和对流影响、克努森力及温度与静电对天平结构作用等紧密相关。

由于气体密度随温度而变化，随着温度升高，试样周围的气体密度下降，气体对试样支持器及试样的浮力也在变小，于是出现表观增重现象。与浮力效应同时存在的还有对流影响，这是试样周围的气体受热变轻形成一股向上的热气流，这一气流作用在天平上便引起的试样的表观失重；如气体外逸受阻时，上升的气流将置换上边温度较低的气体，而下降的气流势必冲击支持器，引起表观增重。不同仪器、不同气氛和不同升温速率，气体的浮力与对流的总效应也不一样。

温度对天平性能的影响也非常大。上千度的高温直接对热天平部件加热，极易通过天平臂的热膨胀效应而引起天平零点的漂移，并影响传感器和复位器的零点与电器系统的性能，造成基线漂移。

当天平中采用石英之类的保护管时，加热时管壁吸附水急剧减少，表面导电性能变坏，致使电荷滞留于管筒，形成静电力，将严重干扰热天平的正常工作，并在热重曲线上也出现相应的异常现象。

为了减小热重曲线基线的漂移，理想的方法是采用对称加热的方式，即在加热过程中热天平两臂的支承(或悬挂)系统处于非常接近的温度，使得两侧的浮力、对流、克努森力及温度影响均可基本抵消。此外，采用水平式热天平不易引起对流及垂直克努森力，较小天平的支承杆、样品支承器及坩埚体积和迎风面积，在天平室和试样反应室之间增加热屏蔽装置，对天平室进行恒温等都可以减小基线的漂移。通过空白热重曲线的校正也可减小来自仪器方面的影响。

2. 升温速率

升温速率对热重曲线有明显的影响。这是因为升温速率直接影响炉壁与试样、外层试样与内部试样间的传热和温度梯度。但一般地说升温速率并不影响失重量。对于单步吸热反应升温速率慢，起始分解温度和终止温度通常均向低温移动，且反应区间缩小，但失重百分数一般不改变。

3. 加热炉内气氛

在热分析中，最常见的反应之一是一个固态物质分解成一个固态和一个气态，这一反应只有在气体产物的分压低于分解压时才能发生，其气体产物增加，分解速率下降，影响反应的速度。

在静态气氛中，如果保护气氛是惰性的，则反应不受惰性气氛的影响，只与试样周围自身分解的产物气体的瞬间浓度有关。当气氛气体含有与产物相同的气体组分时，由于加入的气体产物会抑制反应的进行，因而将使分解温度升高。气氛中含有与产物相同的气体

组分后，分解速率下降，反应时间延长。

在动态气氛中，惰性气体能把气体分解产物带走而使分解反应进行得较快，并使反应产物增加。当通入含有与产物相同的气氛时，这将使起始分解温度升高并改变反应速率和产物量。所含产物气体的浓度越高，起始分解温度就越高，逆反应的速率也越大。随着逆反应速率的增加，试样完成分解的时间将延长。动态气氛的流速、气温以及是否稳定，对热重曲线也有影响。一般地说，大流速有利于传热的同时也有利于气体的逸出和扩散，这将使分解反应温度降低。

4. 坩埚形式

热重分析时气相产物的逸出必然要通过试样与外界空间的交界面，深而大的坩埚或者试样充填过于紧密都会妨碍气相产物的外逸，因此反应受气体扩散速率的制约，结果使热重曲线向高温偏移。当试样量太多时，外层试样温度可能比试样中心温度高得多，尤其是升温速度较快时相差更大，因此会使反应区间增大。

当使用浅坩埚时，尤其是多层板式坩埚时，试样受热均匀，试样与气氛之间有较大的接触面积，因此得到的热重分析结果比较准确。浅盘式坩埚不适用于加热时发生爆裂或发泡外逸的试样，这种试样可用深的圆柱形或圆锥形坩埚，也可采用带盖坩埚。如果采用流动气氛，不宜采用迎风面很大的坩埚，以免流动气体作用于坩埚造成基线严重偏移。

5. 热电偶位置

热重分析时，热电偶的位置不与试样接触，试样的真实温度与测量温度之间存在差别，另外升温和反应所产生的热效应往往使试样周围的温度分布紊乱，引起较大的温度测量误差。要获得准确温度数据，需采用标准物质来校核热重分析仪的测量温度。通常利用一些高纯化合物的特征分解温度来标定，也可利用强磁性物质在居里点发生的表观失重来确定真实温度。表 4-3 列出了一些磁性材料的居里温度。

表 4-3 磁性材料的居里温度

磁性材料	镍铝合金	镍	派克合金	铁	Hisat
居里温度/℃	163	354	596	780	1000

6. 试样因素

试样量对热重曲线的影响不可忽略，它在两个方面来影响热重曲线。一方面试样的吸热或放热反应会引起试样温度发生偏差，用量越大，偏差越大。另一方面，试样量对逸出气体扩散和传热梯度都有影响，用量大则不利于热扩散和热传递。一般用量少时热重曲线上反应热分解中间过程的平台很明显，而试样用量多则中间过程模糊不清，因此要提高检测中间产物的灵敏度，应采用少量试样以获得较好的检测结果。

试样的粒度对热传导和气体的扩散同样有较大的影响。试样粒度越细，反应速率越快，将导致热重曲线上的反应起始温度和终止温度降低，反应区间变窄。粗颗粒的试样反应较慢，如石棉粉在 50～850℃连续失重，600～700℃热反应进行得较快，而颗粒的石棉到 600℃才开始快速分解，分解起始温度和终止温度都比较高。

试样的装填方式对热重曲线也有影响，一般来说，装填越紧密，试样颗粒间接触就越

好，也就越利于热传导，但不利于气氛气体向试样内的扩散或试样内分解的气体产物的扩散和逸出。通常试样装填得薄而均匀，可得到重复性较好的实验结果。

放热反应总是使试样温度升高，而吸热反应总是使试样温度降低。前者使试样温度高于炉温，后者使试样温度低于炉温。由于未反应试样只有达到一定的临界反应温度后才能进行反应，因此温度无疑将影响试样的反应。

4.5 热分析技术的应用

4.5.1 DTA 和 DSC 分析的应用

DTA 和 DSC 的功能基本相同，在测定物质的物理特性、研究聚合热、反应热、固化反应及相变点等方面，这两种方法都是十分有效的。

1. 在高分子材料上的应用

DTA 和 DSC 法在高分子材料方面的应用发展极为迅速，目前已成为高聚物材料常规的测试和基本研究手段。利用 DTA 或 DSC 能测得聚合物材料在升温过程中的物性以及相对分子质量，测定高聚物的玻璃化转变温度，与 X 射线衍射，电子显微镜等配合可作为研究高聚物结晶行为的有力工具，并且还可以研究热固性树脂固化过程等。

图 4.12 中所示为常见聚合物的 DTA 和 DSC 曲线，图中 132℃、178℃时产生的峰是熔融吸热峰，曲线 2～5 对应基线转折的温度，－77℃、85℃、105℃、－59℃、148℃是玻璃化转变温度。

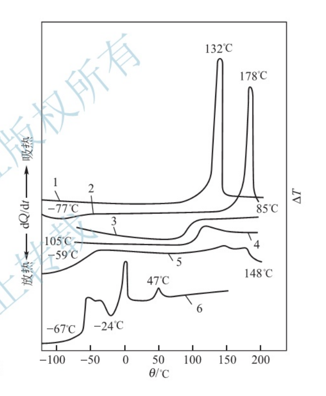


图 4.12 常见聚合物 DSC 或 DTA 曲线

1—聚乙烯；2—聚甲醛；3—聚氯乙烯 4—聚苯乙烯；5—聚氨酯；6—天然橡胶

2. 在无机材料上的应用

热分析在无机材料上也有相当广泛的应用。在无机材料上的应用主要是指在硅酸盐材料和金属材料上的应用，其中最常见的硅酸盐材料是硅酸盐水泥和玻璃。

硅酸盐水泥与水混合发生反应后，会凝固硬化，经一定时间能达到应有的最高机械强度。一般 DTA 和 DSC 法在硅酸盐水泥化学上的应用如下，焙烧前的原料分析，如确定原料中所含碳酸钙和碳酸镁的含量。研究精细研磨的原料逐渐加热到 1500℃形成的水泥熟料的物理化学过程。研究水泥凝固后不同时间内水合化合物的组成及生成速率。研究促进剂和阻滞剂对水泥凝固特性的影响。

图 4.13 是硅酸盐水泥混合原料、硅酸盐水泥水合物和构成硅酸盐水泥的组分化合物的 DTA 曲线。图 4.13 中，曲线 1 是硅酸盐水泥混合原料即石灰石和黏土混合物

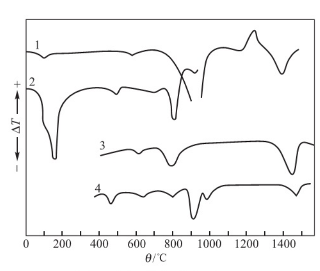


图 4.13 水泥原料、水泥化合物、$2CaO \cdot SiO_2$ 和 $3CaO \cdot SiO_2$ 的 DTA 曲线

1—水泥原料(混合物)；2—硅酸盐水泥(水合第七天)；3—$2CaO \cdot SiO_2$；4—$3CaO \cdot SiO_2$

DTA 曲线，其中 100～150℃的吸热峰为黏土原料吸附水的释放所产生的，900～1000℃的吸热峰为碳酸钙的分解所产生的，1200～1400℃的放热和吸热峰是原料物质的反应和 $2CaO \cdot SiO_2$、$3CaO \cdot SiO_2$ 等产物的吸热峰。曲线 2 上有 100～200℃水合物的脱水吸热峰和 500℃附近的游离 $Ca(OH)_2$ 的脱水吸热峰。曲线 3 上 780～830℃和 1447℃的吸热峰是 γ 型→α′型和 α′型→α 型转变形成的曲线。曲线 4 上 464℃的吸热峰为 $Ca(OH)_2$ 的脱水峰，622℃和 755℃时产生的峰是 $2CaO \cdot SiO_2$ 的 γ 型→α′型和 α′型→α 型的转变所形成的，923℃和 980℃两个峰是 $3CaO \cdot SiO_2$ 的转变所产生的，$3Ca \cdot SiO_2$ 由 CaO 和 SiO_2 经固相反应生成的。

对玻璃研究中，热分析主要应用于以下方面，研究玻璃形成的化学反应和过程；测定玻璃的玻璃转变温度和熔融行为；研究高温下玻璃组分的挥发；研究玻璃的结晶过程和测定晶体生长活化能；研究玻璃工艺中遇到的技术问题；微晶玻璃的研究等等。

在金属和合金材料上 DTA 和 DSC 分析主要研究金属或合金的相变，用以测定熔点(或凝固点)、制作合金的相图以及测定相变热等；研究合金的析出过程，用于低温时效现象的解释；研究过冷的亚稳态非晶金属的形成及其稳定性；研究磁学性质(居里温度)的变化；研究化学反应性，测定比热容等。

3. *在矿物学上的应用*

每一个矿物都有自己特定的 DTA 曲线，它像“指纹”一样表征物质的特征。复杂的矿物往往具有复杂的 DTA 曲线，但在进行分析时只有结合试样的来源，考虑影响 DTA 曲线形态的因素，与可能存在的每个物质的 DTA“指纹”进行对比，就能够解释 DTA 曲线中峰谷产生的原因。主要通过研究含水矿物的脱水情况；矿物分解放出的气体；非晶态物质转变为晶态物质以及晶型转变来确定矿物。

图 4.14 是朝鲜褐煤在氮气和空气中的 DTA 曲线，图中 150℃附近的吸热峰是一次碳化前的水分和烷基芳香化合物的挥发吸热。而 400℃左右的峰对应于煤的一次碳化过程，它在氮气中是吸热的，在空气中因受氧气影响而成放热峰。600℃以后是放热的二次碳化过程。

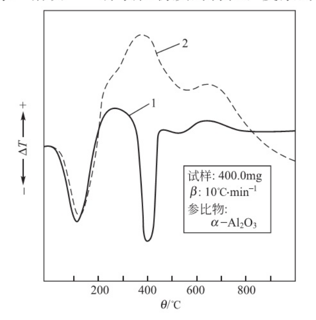


图 4.14 朝鲜褐煤在空气(1)和氮气(2)中的 DTA 曲线

4.5.2 TG 分析的应用

热重分析的应用非常广泛，凡是在加热过程中有质量变化的物质都可以应用。它可用于研究无机和有机化合物的热分解、不同温度即气氛中金属的抗腐蚀性固态状态的变化、矿物冶炼和焙烧、液体的蒸发和蒸馏、煤和石油及木材的热解、挥发灰分的含量测定、蒸发和升华速度的测定、吸水和脱水、聚合物的氧化降解、汽化热恒定、催化剂和添加剂评定、化合物组分的定性和定量分析、反应动力学研究等领域。

1. 热重分析在无机材料中的应用

热重分析在无机材料领域中有着广泛的应用。它可以用于研究含水矿物的结构及热反应过程、测定强磁性物质的居里点温度、测定计算分解反应级数和活化能等。在玻璃、陶瓷和水泥材料的研究方面也有较好的应用价值。在玻璃工艺和结构的研究中，热重分析可用来研究高温下玻璃组分的挥发，验证伴有失重现象的玻璃化学反应等。在水泥化学研究中，热重分析可用于研究水合硅酸钙的水合作用动力学过程，它可以精确地测定加热过程中水合硅酸钙中游离氢氧化钙和碳酸钙的含量变化。在采用热重分析结合逸气分析研究硬化混凝土中的水含量时，可以发现在500℃以前发生脱水反应，而在700℃以上发生的则是脱碳过程。图4.15为二水硫酸钙(生石膏)的TG曲线。由图4.15中可以看出，在170℃左右，石膏发生失水反应，失去结晶水，质量降低，在1200℃开始分解反应($CaSO_4 \rightarrow CaO + SO_3$)，质量进一步降低。

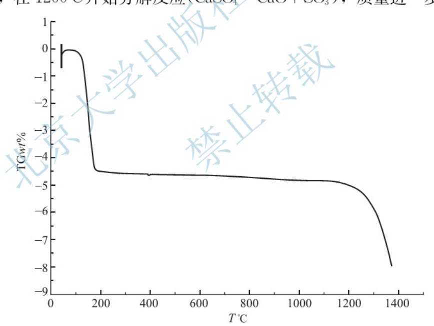


图4.15　二水硫酸钙(生石膏)的TG曲线示意图

2. 热重分析在高分子材料中的应用

在高分子材料研究中，热重分析可用于测定高聚物材料中的添加剂含量和水分含量、鉴定和分析共混合和共聚的高聚物、研究高聚物裂解反应动力学和测定活化能、估算高聚物化学老化寿命和评价老化性能等。



1. 简述差热分析法的原理及其应用范围。

2. 试述差热分析中的放热峰和吸热峰产生的原因有哪些?
3. 差示扫描量热法与差热分析方法比较有何优越性?
4. 影响差热分析的仪器、试样和操作因素是什么?
5. 为什么 DTA 仅能进行定性和半定量分析? DSC 是如何实现定量分析的?
6. 简述热重分析的特点和影响因素。
7. 简述 DTA 和 DSC 分析样品要求和结果分析方法。
8. 简述热分析技术在材料研究中的应用。



第5章 透射电子显微镜



知识要点	掌握程度	相关知识
透射电镜结构	熟悉照明系统、成像放大系统和图像观察和记录系统。	高能电子束的产生过程； 透射电镜在相关领域应用。
透射电镜成像原理	熟悉各个系统的功能； 掌握成像的工作原理；	电子束与物质的相互作用； 透射电镜的应用。
透射电镜样品制备	掌握金属样品制备； 熟悉粉末、陶瓷样品制备。	薄膜、粉末样品的制备方法； 相关仪器设备的使用方法。

导入案例

眼睛是人类认识客观世界的第一架光学仪器。但它认识世界、分辨世界的能力却很有限。在正常明视距离(约 25cm)内，能够被看到的物体其尺寸不能小于 0.075mm。如果两个细小物体之间的距离小于 0.1mm 时，眼睛就无法把它们分开。因此通常把 0.1mm 作为眼睛的最佳分辨距离。

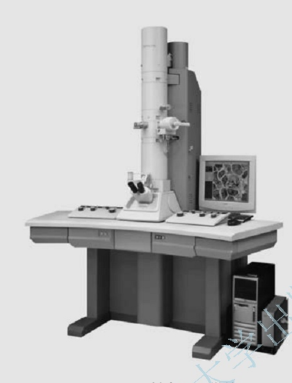


图 5.0 透射电子显微镜

随着人类对客观世界认识的深入，迫切需要找到新的手段，以弥补人眼分辨能力的不足，进一步探测微观世界的奥秘。客观物质世界所包括的内容是如此的丰富多彩，而人类认识世界、改造世界的任务，也是无穷无尽。这就促使人们进一步向认识的深度和广度进军。例如，揭示构成物质的单元——原子及其更深一层的结构，是人们多年来的夙愿。而以电子射线为照明的透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope，简称 TEM)却能够胜任，其分辨本领达到了原子尺度水平。透射电子显微镜在材料学和物理学等相关的许多科学领域都是重要的分析工具，包括材料科学、纳米技术、以及半导体研究等。能提供极微细材料的组织结构、晶体结构和化学成分等方面的信息。今天，透射电子显微镜已成为研究物质微观结构的强有力手段之一。

望远镜和显微镜是人类认识宏观世界和微观世界必不可少的重要工具。借助于望远镜，人们可以看到 130 亿光年远的银河星系。利用显微镜，人们还可以看见单个原子(小于 10^{-10}m)。

第一种显微镜的发明是光学显微镜(Optical Microscope，OM)，从而使人们能够看到用肉眼所不能看到的物质内部微观结构，甚至原子图像。光学显微镜可以分辨微米范围(10^{-6}m)的物体，所以称它们为光学显微镜。光学显微镜使用可见光做照明源，用玻璃透镜来聚焦光和放大图像。光学分辨本领受光的波长所限制，光学显微镜极限分辨本领约为 200nm，小于 200nm 物体的观测必须使用其他波长小于光波长的照明源。

电子显微镜使用高能量的加速电子代替光做照明源，使用电磁线圈代替玻璃透镜来聚焦成像。电子束具有比光波长小 10～100 倍的波长，可以分辨比光学显微镜所能分辨的最小物体还要小 1000 倍的物体。

1931 年，德国科学家 E. Ruska 和 M. Knoll 制作了第一台透射电子显微镜，并用它观察了金和铜的表面图像。随后，Ruska 又制作了另一台新的电子显微镜。这台电子显微镜用电磁聚光镜聚焦电子束，使放大倍数达到 12000 倍，其分辨本领超过了 200nm 光学极限。Ruska 也因其在电子显微镜方面所作的贡献而于 1986 年获得诺贝尔物理学奖。

1936 年，英国制造了第一台商用透射电子显微镜(Metropolitan - Vivkers EM1)。电子显

微镜的商业化生产实际上是在1939年从德国的Siemens和Hulske真正开始的，当时的分辨率达到10nm。1940年第一批商品电子显微镜问世，使电子显微镜进入实用阶段。1940年RCA将商用电子显微镜的分辨率提高到2.4 nm，到1945年电子显微镜的分辨率已达到1nm。在二次世界大战以后，已有许多厂家生产电子显微镜，如JEOL，Hitachi，Philips，RCA，FEI等。

日立公司H－700透射电子显微镜是20世纪70年代的产品，其分辨率为0.34nm，加速电压为75～200kV，放大倍数是25万倍。Philips CM12透射电子显微镜是20世纪80年代荷兰飞利浦公司推出的产品，它的晶格分辨率为2.04nm，点分辨率为3.4nm，由微机控制。能进行衍射衬度分析、电子衍射、会聚电子束衍射、生物样品的冷冻电子显微分析。荷兰FEI公司在2002年推出的Tecnai F20－twin场发射枪透射电子显微镜比起Philips CM200－FEG在信号处理上更胜一筹，也是一种性能优异的产品。目前，世界上主流大型电子显微镜，分辨本领为2～3Å，电压为100～500kV，放大倍数为50～1200000倍。



阅读材料5-1

恩斯特·鲁斯卡

恩斯特·鲁斯卡(Ernest Ruska)生于海德堡，是德国东方学家、科学历史学家和教育家尤利乌斯·鲁斯卡(Julius Ruska)的儿子，恩斯特·鲁斯卡的弟弟赫尔穆特·鲁斯卡(Helmut Ruska)是医生，也是电子显微镜的先驱之一。鲁斯卡在海德堡读完中学后，1925年起在慕尼黑工业大学学习电子学，1927年转到柏林工业大学，1933年完成论文《关于电子显微镜的磁性镜头》，并获得博士头衔。

由于电子显微镜的商业化开发不是大学研究所的任务，研究所的仪器也无法达到这个要求，鲁斯卡开始在电子光学的工业界寻求新的发展。他于1933年至1937年在柏林电视机股份公司的研发部门工作，负责电视机接收发送管和带二级放大器的光电池的开发。在此期间，他同博多·冯·博里斯(Bodo von Borries)开始试探性地开发高分辨率的电子显微镜。1936年底1937年初，他们在西门子公司的电子显微镜工业研发工作实现了这一目标，在柏林设立了电子显微镜实验室，并于1939年研发出了第一台能够批量生产的“西门子-超显微镜”。

在研发“西门子-超显微镜”的同时，他和弟弟赫尔穆特·鲁斯卡及其同事开始了它的应用，尤其是在医学和生物学领域。为了使得它能够迅速地使用在各个领域，他们建议西门子公司建立一所电子显微镜研究所，1940年建成后直至1944年底，这个研究所共发表了约200篇不同专业领域的文章。

二战后，鲁斯卡为西门子公司重建了在柏林的电子光学实验室，使得1949年起重新开始生产电子显微镜，有超过1200家的各国研究所使用他们的产品。除此之外，鲁斯卡开始更多地在科学研究所工作，以加大对电子显微镜的物理学研究。1947年8月至1948年12月在德国科学学会医学和生物学研究所工作，1949年1月起接手马克斯·普朗克协会弗里茨·哈伯研究所(Fritz－Haber－Institut)的电子显微镜部门，直至1974年底退休，这个部门在1957年成为独立的电子显微镜研究所，并以鲁斯卡的名字命名，鲁斯卡也在此前的1955年辞去了西门子公司的工作。

1959年起也在柏林工业大学任教，直至1971年，教授电子光学基础和电子显微镜技术，发表科学文章超过100篇。1988年，恩斯特·鲁斯卡在柏林逝世，葬于其弟弟赫尔穆特·鲁斯卡在柏林的墓旁。

5.1 透射电子显微镜

5.1.1 电子波长

电子显微镜的照明光源是电子波。电子波的波长取决于电子运动的速度和质量，即

$$\lambda=\frac{h}{mv}=\frac{h}{p} \tag{5-1}$$

式中，h 为普朗克常数；m 为电子的质量；v 为电子的运动速度；p 为电子的动量。

电子的运动速度与作用于电子的电场强度即电子显微镜的加速电压有关，即

$$\frac{1}{2}mv^2=eU \tag{5-2}$$

式中，U 为加速电压；e 为电子所带电荷。

由式(5－1)和(5－2)得到电子波长

$$\lambda=\frac{h}{\sqrt{2emU}} \tag{5-3}$$

如果电子速度较低，则它的质量和静止质量相近，即 $m\approx m_0$。如果加速电压很高，使电子具有极高的速度，考虑电子质量随电子运动速度发生变化，电子质量随其运动速度的变化为

$$m=\frac{m_0}{\sqrt{1-(v/c)^2}} \tag{5-4}$$

式中，c 为光速。

将式(5－4)代入式(5－5)得到修正后的电子波长

$$\lambda=\frac{h}{\sqrt{2m_0eU\left(\frac{1+eU}{2m_0c^2}\right)}}=\frac{1.23}{\sqrt{U+10^{-6}U^2}} \tag{5-5}$$

不同加速电压下修正前后的电子波长如表 5－1 所示。

表 5－1 不同加速电压下的电子波长

加速电压 U/kV	电子波长 λ/nm	修正后的电子波长 λ/nm	电子速度 v/(10^8 m/s^{-1})
100000	0.00386	0.00370	1.644
120000	0.00352	0.00335	1.759
200000	0.00273	0.00251	2.086
300000	0.00223	0.00197	2.300
400000	0.00193	0.00164	2.484
1000000	0.00122	0.00087	2.823

5.1.2 透射电子显微镜的结构及其工作原理

透射电子显微镜是以波长极短的电子束作为照明源，用电磁透镜聚焦成像的一种高分辨本领、高放大倍数的电子光学仪器。主要由电子光学系统、电源系统与真空控制系统三部分组成。电子光学系统通常称镜筒，分为照明系统、成像系统和观察记录系统。一般由电子枪、聚光镜、物镜、中间镜和投影镜等电子透镜、样品室和荧光室组成透射电镜的电子光学系统，示意图如图5.1所示，是透射电子显微镜的核心部分。

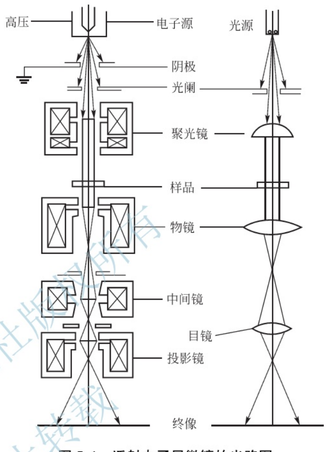


图5.1 透射电子显微镜的光路图

透射电子显微镜，通常采用热阴极电子枪来获得电子束作为照明源。热阴极发射的电子，在阳极加速电压的作用下，高速地穿过阳极孔，然后被聚光镜会聚成具有一定直径的束斑照到样品上。这种具有一定能量的电子束与样品发生作用，产生反映样品微区的厚度、平均原子序数、晶体结构或位向差别的多种信息。透过样品的电子束，经过物镜聚焦放大在其平面上形成一幅反映这些信息的透射电子图像，经过中间镜和投影镜进一步放大，在屏幕上得到三级放大的最终电子图像，还可通过照相机将其记录下来。

基于对机械稳定性的考虑，透射电镜的镜筒一般是直立积木式结构，顶部是电子枪，接着是聚光镜、样品室、物镜、中间镜和投影镜，最下部是荧光屏和照相装置。通常我们将镜筒分为照明、成像及图像观察和记录三个系统。电子枪、聚光镜属于照明系统，样品室、物镜、中间镜和投影镜是成像系统，荧光屏和照相装置是图像观察和记录系统。

1. 照明系统

照明系统由电子枪、聚光镜和相应的平移对中、倾斜调节装置组成。照明系统的作用是提供一束高亮度、小孔径角、相干性好、束流稳定的照明源，并选择照明方式，即明场成像还是暗场成像。

1）电子枪

电子枪是透射电镜的电子源，其重要性仅次于物镜。因为电子枪决定了像的亮度、图像稳定度和穿透样品能力，所以相应的要求其亮度、发射稳定度和加速电压都要高。

透射电子显微镜使用的电子枪中热源主要有两类，一类为热电子源，即在加热时产生电子；另一类为场发射源，即在强电场作用下产生电子。热电子源和场发射源的电子枪设计不同。

热电子源电子枪，示意图如图5.2所示。它由阴极、阳极和位于阴、阳极之间且电位比阴极低数百伏的栅极组成，也称为三极电子枪。热电子源用钨丝或硼化镧（LaB_6）晶体作发热体。

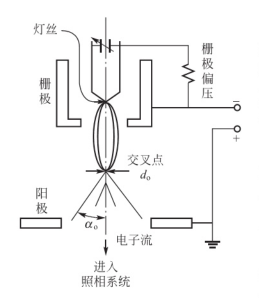


图 5.2　电子枪示意图

阴极连接高压电源和用于加热阴极的电源。栅极是控制极，用于控制电子束形状和发射强度。栅极呈杯状，底部中心有一个小孔，电子从此孔射出。阳极用于加速由电子源发射的电子，使电子具有较高的动能并向镜筒下方作定向运动。

栅极对阴极电子束流发射的稳定起着重要的作用。而如图 5.3 所示的自偏压回路能自动地改变栅极的偏压。电子枪阳极接地，阴极加负高压，由于在阴极和栅极之间加上了一个偏压电阻，使得栅极和阴极之间有一个数百伏的电位差。因为栅极比阴极电位值更负，所以可以用栅极来控制阴极的发射电子有效区域。当阴极流向阳极的电子数量加大时，在偏压电阻两端的电位值增加，使栅极电位比阴极进一步变负，由此可以减小灯丝有效发射区域的面积，束流随之减小。若束流因某种原因而减小时，偏压电阻两端的电压随之下降，致使栅极和阴极之间的电位接近。此时，栅极排斥阴极发射电子的能力减小，束流又可望上升。因此，自偏压回路可以起到限制和稳定束流的作用。当电子向阳极运动时，由于栅极的电位比阴极负，电子被栅极排斥向光轴，并在空间呈弯曲状。电子在栅极和阳极之间会聚形成一个小的电子束截面，称为电子枪交叉点，这就是通常所说的电子源。交叉点处电子束直径约几十个微米。

电子枪的场发射源示意图如图 5.4 所示。目前多数透射电子显微镜采用钨丝作为发热体，而 LaB_6 和场发射源的电子枪亮度要比钨丝高，但由于价格昂贵应用较少。

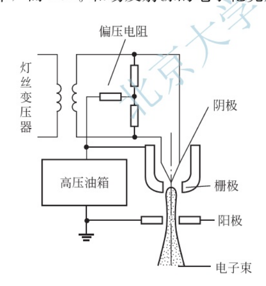


图 5.3　电子枪自偏压回路

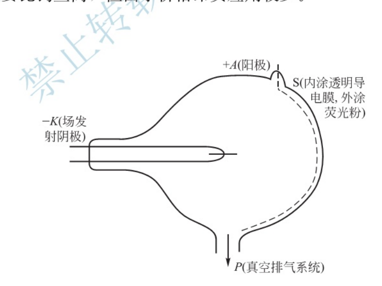


图 5.4　电子枪的场发射源

2）聚光镜

由于电子显微镜要求近百万倍的放大倍数，这就要求电子束的强度高、直径小、相干性好。由于电子之间的斥力和阳极小孔的发射作用，电子束穿过阳极小孔后，逐渐变粗，射到试样上仍然过大。聚光镜起到会聚电子束，调节照明强度、孔径角和束斑大小的作用。聚光镜有第一聚光镜和第二聚光镜，第一聚光镜使电子束斑缩小，第二聚光镜使束斑放大，以增大聚焦，设置样品，如图 5.5 所示。

现代高性能透射电镜都采用双聚光镜系统。这种系统由第一聚光镜和第二聚光镜组成，

见图 5.5 所示。第一聚光镜通常保持不变，其缩小倍数为 10～50 倍，它将有效光源强烈地缩小成 1～5μm 的光斑像，使其尺度缩小一个数量级以上。照明电子束的束斑尺寸及相干性的调整是通过改变第二聚光镜的激磁电流和光栏孔径来实现，第二聚光镜缩小倍数约为 0.5，这样通过第二聚光镜在试样平面上形成直径为 2～10μm 的光斑，显著地提高了照明效果。双聚光镜的另一优点是在高放大倍数成像下，可以通过调节第一聚光镜缩小照明斑点直径，使之恰好等于该放大倍数下满屏所要求的数值。

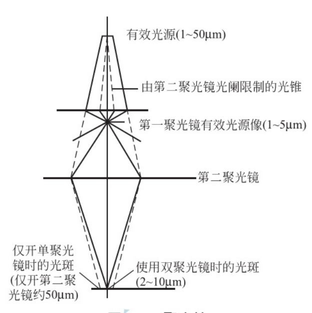


图 5.5 聚光镜

在双聚光镜系统中，在第二聚光镜的下方常装有聚光镜光阑。聚光镜光阑的作用是限制照明孔径角。光阑孔的直径为 20～400μm。作一般分析观察时，聚光镜的光阑孔直径可用 200～300μm，若作微束分析时，则应采用小孔径光阑。

3）平移和倾斜装置

此外，在照明系统中还安装有电子束倾斜装置，可以很方便地使电子束在 2°～3°的范围内倾斜，以便以某些特定的倾斜角度照明样品。

照明系统的平移或倾斜多采用电磁偏转器，具有操作方便而且准确，试样上可以获得更小的照明斑点，从明场像到暗场像的转换迅速而准确。

明场成像用的是垂直照明，即照明电子束轴线与成像系统轴线合轴，上偏转线圈使平行入射的电子束偏转 θ 角，而下偏转线圈又偏回同 θ 角，则电子束平行移动距离 $P=h_1\theta$，如图 5.6(a)所示。而暗场成像用的是倾斜照明，即照明电子束轴线与成像系统轴线成一定夹角。这可由倾斜操作来完成，下层线圈偏转一更大的角度 $\theta+\gamma$，而让电子束在样品上的照明中心不变，则对于成像系统来说，照明电子束轴线倾斜了 γ 角，$\gamma=(h_1\theta)/h_2$，如图 5.6(b)所示。

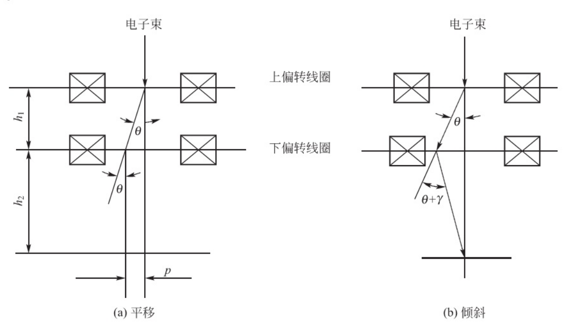


图 5.6 电磁偏转器

2. 成像放大系统

成像放大系统由物镜、中间镜和投影镜组成，它们和样品室构成的成像系统的作用是安置样品、放大成像。

1）物镜

物镜是透射电子显微镜最关键的部分，是获得第一幅高分辨率电子显微图像或电子衍射花样的透镜。透射电子显微镜分辨本领的高低主要取决于物镜，因为物镜的任何缺陷都将被成像系统中其他透镜进一步放大，所以透射电子显微镜的分辨本领就取决于物镜的分辨本领。欲获得物镜的高分辨本领，必须尽可能降低像差。通常采用强激磁、短聚焦的物镜。物镜的放大倍数较高，一般为 100～300 倍。目前，高质量的物镜其分辨率可达 0.1nm 左右。

物镜的分辨率主要决定于极靴的形状和加工精度。一般来说，极靴的内孔和上下极靴之间的距离越小，物镜的分辨率就越高。为了减小物镜的球差，往往在物镜的后焦面上安放一个物镜光阑。物镜光阑不仅具有减小球差、像散和色差的作用，而且可以提高图像的衬度。此外，物镜光阑位于后焦面位置上时，可以方便地进行暗场及衍衬成像操作。

在用电子显微镜进行图像分析时，物镜和样品之间的距离总是固定不变的(即物距 L_1 不变)。因此改变物镜放大倍数进行成像时，主要是改变物镜的焦距和像距(即 f 和 L_2)来满足成像条件。

2）中间镜

中间镜是一个弱激磁、长焦距、可变放大倍数的弱磁透镜。当放大倍数大于 1 时，用来进一步放大物镜像；当放大倍数小于 1 时，用来缩小物镜像。

如果把中间镜的物平面和物镜的像平面重合，则在荧光屏上得到一幅放大像，这就是电子显微镜中的成像操作，如图 5.7(a)所示；如果把中间镜的物平面和物镜的背焦面重合，则在荧光屏上得到一幅电子衍射花样，这就是透射电子显微镜中的电子衍射操作，如图 5.7(b)所示。

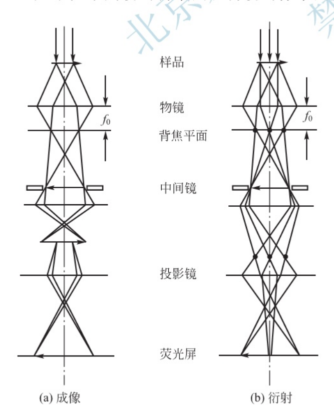


图 5.7　电子成像与电子衍射光路

3）投影镜

在物镜、中间镜和投影镜之间，中间镜属于弱透镜，其放大倍数为 0～20 倍，物镜和投影镜属于强透镜，其放大倍数均为 100 倍左右。其中投影镜的作用是把经中间镜放大(或缩小)的像(或电子衍射花样)进一步放大，并投影到荧光屏上。投影镜的激磁电流是固定的，因为成像电子束进入投影镜时孔径角很小(约 10^{-5} rad)，因此它的景深和焦长都非常大。即使改变中间镜的放大倍数，使显微镜的总放大倍数有很大的变化，也不会影响图像的清晰度。有时，中间镜的像平面

还会出现一定的位移，由于这个位移距离仍处于投影镜的景深范围之内，因此，荧光屏上的图像依旧是清晰的。

透射电子显微镜通过三级成像放大系统，可以进行高放大倍数、中放大倍数和低放大倍数成像。高放大倍数成像时，物经过物镜放大后在物镜和中间镜之间成第一级实像，中间镜再以物镜的像为物进行放大，在投影镜上方成第二级放大像，投影镜以中间镜的像为物进行放大，在荧光屏或底片上成最终像。如果物镜的放大倍数 $M_o=100$，投影镜的放大倍数 $M_p=100$，则中间镜放大倍数 $M_i=20$ 时，三级成像的总放大倍数 $M=M_o\times M_p\times M_i=100\times20\times100=200000$ 倍。如图 5.8(a)所示。

中放大倍数成像时调节物镜的激磁电流，使物镜成像于中间镜之下，中间镜以物镜像(虚像)为"虚物"，在投影镜上方成缩小的实像，经投影镜放大后在荧光屏或底片上成最终像。中放大倍数成像可以获得几千或几万倍的电子图像，如图 5.8(b)所示。

低放大倍数成像的最简便方法就是减少透镜的使用数目和减小透镜的放大倍数。低放大倍数成像可以获得 100～300 倍的电子图像，如图 5.8(c)所示。

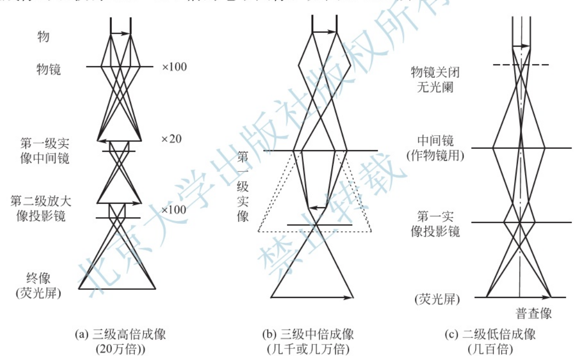


图 5.8　三级成像系统成像光路示意图

样品室位于照明系统和物镜之间，其作用是安装各种形式的样品台，提供样品在观察过程中的各种运动，如平移(选择观察区域)、倾斜(选择合适的样品位向)和旋转等。透射电镜样品非常薄，一般为 100～200nm，必须用铜网支撑着。常用的铜网直径为 3mm 左右，孔径约有数十微米(如 200 目方孔或圆孔)，如图 5.9 所示。

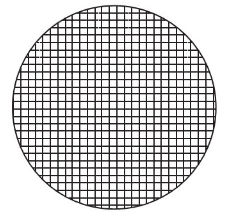


图 5.9　铜网示意图

3. 图像观察和记录系统

电子用肉眼是看不见的，透射电镜中电子所带的信息转换成人眼能感觉的可见光图像，是通过荧光屏或照相底板来实现的。人们透过铅玻璃窗可看到荧光屏上的像。照相装置位于荧光屏下方，可直接记录电子像。

5.2　透射电子显微镜的样品制备

5.2.1　金属材料样品的制备

1. 预减薄

用于透射电子显微镜观察的金属薄膜厚度要求在 50～200nm 之间，有两种方法可以制成薄膜样品，第一类方法是将薄膜从大块样品上直接截取下来；第二类方法是通过真空蒸发沉积和溶液沉淀等方法直接制备薄膜。由于第二类方法制成的膜和实际金属材料的性质有较大差别，因此通常只能在某些理论研究方面使用，故只介绍第一类方法。

在减薄样品之前首先进行预减薄，也就是利用砂轮片、金属丝锯(以酸液或磨料液体循环浸润)或电火花切割等方法从大块样品上切取薄膜试样，这就要求我们知道电火花切割或研磨等不同加工方法对不同材料的样品造成近表面损伤层的厚度。样品必须做得稍微比两倍的损伤穿透深度厚些，以确保最后所获得的样品不受变形影响。这对于观察一些形变引起的微观结构变化的样品更为重要。确定损伤穿透深度的最好方法是使用一些具有低缺陷密度的充分退火材料，根据位错组态和密度的变化来确定样品被损伤穿透深度。

一般方法是从大块样品上切取尺寸为 10mm×10mm×(0.5～1)mm 的“薄块”；所获薄片用四氯化碳脱脂后，再用 502 胶将其粘到一金属块的水平面上，分别在不同号砂纸上研磨。并且对薄片的两面要磨掉约相等的厚度。当薄片磨到一定厚度时，从金属块上取下的样品通常需用丙酮浸泡若干小时，直到样品自动脱落，勿用刀片起，以免样品变形。一般认为，预减薄所得样品越薄、越干净、越无变形，就越好。如果要观察的样品允许变形或热处理，可以利用金属良好的延展性，在特制轧机上将金属轧成几个或几十个微米厚的薄片，直接达到预减薄的目的。最后，通过某些特殊的电解抛光或粒子轰击等技术制成厚度小于 500nm “薄膜”。

除了采用机械研磨预减薄的方法外，还有化学抛光预减薄。为了达到均匀减薄，首先必须将薄块表面放在适当的溶剂(酒精、丙酮、乙醚)中洗涤以去除油污，然后在薄片边缘涂以耐酸漆，防止由于溶解使薄片表面积减小，最后将薄片置于抛光液中，表 5-2 列出了若干种金属材料预减薄用的化学抛光液配方。通常可采用多次抛光法，每次从抛光液中取出后洗涤，并转动 90°再次浸入，如果薄片能自由地漂浮于溶液表面，表明其厚度大约为 100μm 左右，即可取出并扔进水池中冲洗。

表 5-2　某些材料预减薄用的化学抛光液

材料	熔液配方	备注
铝和铝合金	(1) 40%HCl+60%H_2O+5g/L$NiCl_2$ (2) 200g/L$NaOH$ 水溶液 (3) 60%H_3PO_4+18%HNO_3+18%H_2SO_4 (4) 50%HCl+50%H_2O+数滴 H_2O_2	70℃ 80～90℃
铜	(1) 80%HNO_3+20%H_2O (2) 50%HNO_3+25%CH_3COOH+25%H_3PO_4	

（续）

材料	熔液配方	备注
铜合金	$40\%HNO_3+10\%HCl+50H_3PO_4$	
铁和钢	(1) $30\%HNO_3+15\%HCl+10\%HF+45\%H_2O$ (2) $35\%HNO_3+65\%H_2O$ (3) $60\%H_3PO_4+40\%H_2O_2$ (4) $33\%HNO_3+33\%CH_3COOH+34\%H_2O$ (5) $34\%HNO_3+32\%H_2O_2+17\%CH_3COOH+17\%H_2O$ (5) $34\%HNO_3+32\%H_2O_2+17\%CH_3COOH+17\%H_2O$ (6) $40\%HNO_3+10\%HF+50\%H_2O$ (7) $5\%H_2SO_4$(以草酸饱和)$+45\%H_2O+50\%H_2O_2$ (8) $95\%H_2O_2+5\%HF$	热溶液 60℃ H_2O_2 用时加入 H_2O_2 用时加入
多种金属	$20\%HNO_3+80\%$酒精	
镁和镁合金	(1) 稀 HCl (2) 稀 HNO_3	浓度 2%～15%溶剂为水或酒精

2. 最终减薄

目前制备金属薄膜样品应用最广泛的技术是电解减薄法和离子减薄法。而电解减薄方法包括点、板状联合阴极电解抛光法和双喷电解抛光法，电解减薄快捷无机械损伤，但只适合用于导电样品；离子减薄适合用于难熔金属、硬质合金及不导电样品，离子减薄设备复杂，减薄时间长，后期阶段难掌握。

1）电解抛光法

点、板状联合阴极电解抛光法。装置如图5.10所示。电解抛光电流由110V直流电源供给，试样为阴极，阴极所用材料随试样而异。铝和铝合金用铝板或铝圆筒做阴极，钛和钛合金、铁与各种合金钢一般均用不锈钢做阴极，贴着电解槽的侧壁放置，阴极的面积应大于试样品。

操作要点如下，参考图5.11。

(a) 把边长约10mm的方形薄片用金属镊子夹住，并以导电的弹簧夹子固定，正反两面的四周连同镊子的尖头均涂以耐酸漆，中间留出方形的“窗口”供抛光；

(b) 把试样浸入电解液内进行通电抛光，直到靠近液面的边缘处出现穿孔为止；在抛光期间，薄

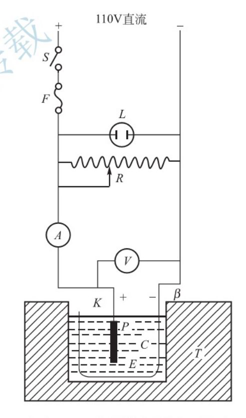


图5.10 电解抛光装置示意图

S—开关；F—保险丝；L—灯泡；R—可变电阻；A—安培表；V—伏特表；K—联接插销；P—试样(阳极)；C—阴极；E—电解液；B—烧杯；T—温度控制槽

片表面应保持明亮，如发生腐蚀(电压太低)或麻点(电压太高)时，应调整抛光条件；

(c) 取出试样洗涤后，把穿孔部分涂以耐酸漆，颠倒过来再次进行抛光，直到第二次发生穿孔；

(d) 如此反复进行多次抛光，最后使穿孔部分边缘成图 5.11(d)所示的锯齿状，表明 CD 部位已被减到电子束透明的程度；若穿孔边缘仍比较平整，如图 5.11(e)所示，表明抛光必须继续进行；

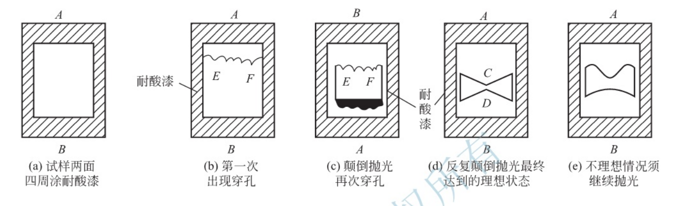


图 5.11　窗口法电解抛光减薄技术示意图

(e) 抛光结束时，迅速关、开电流多次，膜便会较大面积上具有均匀的厚度，然后在通电状态下取出试样，以防止腐蚀；

(f) 用洗涤剂(蒸馏水、甲醇或乙醇)清洗，干燥后先把涂漆的部分用刀片切去，再把所得的试样薄片平放在盛有乙醇的培养皿内，用外科手术刀片在最薄的 CD 处切割成小于电镜铜网的小块。切割时只可压断，刀口不可滑动，以免薄膜破损或变形。最后把小块薄膜捞在铜网上，干燥后即可观察。

2) 双喷电解抛光法

PTFE 夹具圆片双喷电解抛光装置简单地示意图如图 5.12 所示，把 100～200μm 厚的薄片用冲剪或光化学蚀刻的方法制成直径 3mm 左右的圆片，再通过化学或电化学的喷射抛光预先使圆片成为中心凹陷(最薄处约 20～30μm)的形状，如图 5.13(a)所示。然后将这圆片用 PTFE 制成的专用夹具固定起来，并与铂丝导线保持电接触作为阳极，阴极是装在

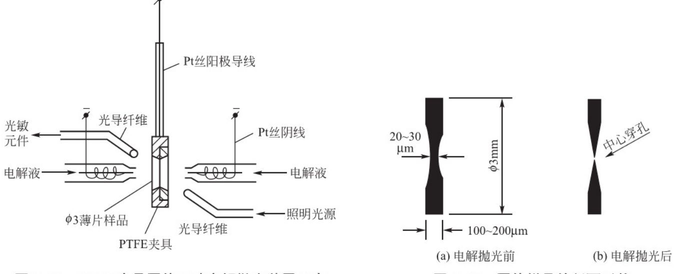


图 5.12　PTFE 夹具圆片双喷电解抛光装置示意　　**图 5.13　圆片样品的剖面形状**

一对电解液喷管中的铂丝，喷管对准圆片中心。电解液通过耐酸泵加压循环，一旦抛光进行到中心发生穿孔，光敏元件输出的电讯号将通过电子线路立刻切断电源。在正确抛光条件下制备的薄膜样品，应该是光亮清洁的。在中心穿孔，减薄面积应绕孔周围，沿孔边缘向外扩展。在电镜下，整个视场应有较大的透明区。影响双喷电解抛光质量因素主要有试样材料及其物理状态，电解液组分、温度以及电压、电流值。

操作方法如下

(a) 将样品放入样品夹中，要保证样品与铂丝接触良好。将样品放在喷嘴之间，调整样品夹具使光导纤维管与喷嘴在同一水平面上，喷嘴与样品夹具距离大约为15mm左右且与试样表面垂直。电解液循环泵马达转速应调节到最低使电解液喷射到样品上。需要在低温条件件电解抛光时，可先放入干冰或酒精中冷却。温度控制在－20～－40℃左右。根据样品材料和所用电解液，适当选择规范参数。

(b) 样品穿孔后如图5.13(b)所示，立即在酒精中进行两道清洗，之后打开试样夹，用镊子夹住样品边缘，在酒精中进行4～5次漂洗，以免残留电解液对金属薄膜表面的腐蚀。从抛光结束到漂洗完毕要动作迅速，应在几秒钟内完成，否则前功尽弃。

(c) 样品制成后应立即观察，暂时不观察的样品要妥善保管，可根据薄膜抗氧化能力选择保存方法。若薄膜抗氧化能力很强，只要保存在干燥器内即可。易氧化的要放在甘油、丙酮、无水酒精等溶液中，在观察前还要清洗。

双喷法制得的薄膜有较厚的边缘，中心穿孔有一定的透明区域，不需放在电镜铜网上，可直接放在样品杯内观察。表5-3列出了最常用的电解减薄液的配方。

表5-3 电解抛光液的成分

材料	电解抛光液成分	备注
铝及其它合金	(1) 1%～20% $HClO_4$ +其余 C_2H_5OH (2) 8% $HClO_4$ +11% $(C_4H_9O)CH_2CH_2OH$ +79% C_2H_5OH + 2% H_2O (3) 40% CH_3COOH +30% H_3PO_4 +20% HNO_3 +10% H_2O	喷射抛光－10～－30℃电解抛光15℃喷射抛光，－10℃
电解抛光铜和铜合金	(1) 33% HNO_3 +67% CH_3OH (2) 25% H_3PO_4 +25% C_2H_5OH +50% H_2O	喷射抛光或电解抛光，10℃
钢	(1) 2%～10% $HClO_4$ + C_2H_5OH 其余 (2) 96% CH_3COOH +4% H_2O +200g/l CrO_3	喷射抛光，室温－20℃电解抛光，65℃搅拌1小时
铁和不锈钢	6% $HClO_4$ +14% H_2O +80% C_2H_5OH	喷射抛光
钛和钛合金	6% $HClO_4$ +35% $(C_2H_3O)CH_2CH_2OH$ +59% C_2H_5OH	喷射抛光0℃

注：表中数据均为体积浓度

3) 离子减薄法

这种方法是利用适当能量的离子束，轰击晶体，均匀地打出晶体原子而得到薄膜。离子减薄技术通常应用于脆性和非导电性材料，也是薄化无机非金属材料和非导体矿物唯一有效的方法。

样品一般被夹在不锈钢支座上并转动，离子枪产生的一个4～8kV的离子束轰击在样品上，在离子撞击点上，原子或分子从试样上被抛射出来。离子一般为惰性气体，常用高

纯氩气，其束流在 200μA/cm^2 以下就可以了，加速电压为数千伏。样品对离子束的倾斜度可以预调在 0°～30°之间。减薄速率决定于离子和试样原子的质量、离子能量、试样的晶体结构和离子束相对于试样的入射角。图 5.14 表示的是穿透深度和减薄速率随入射角度变化的规律。从图中可以看出，入射角越大，对样品穿透能力越强；而减薄速率在 30°角时最大。

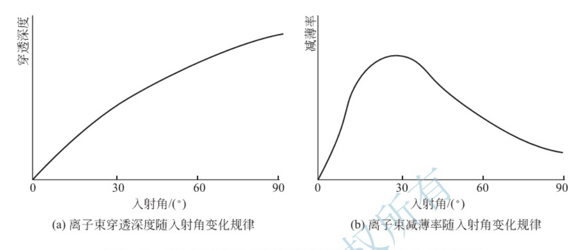


图 5.14　离子束穿透深度和减薄速率随入射角的变化规律

图 5.15 是离子减薄装置示意图。试样在支座上旋转，离子枪在样品的两边各一个，以相同的速度轰击样品相反的两个面。开始减薄时，应选择使样品减薄速率较大的离子束入射角；随着样品逐渐减薄，特别是接近穿孔或已穿孔时，离子束入射角要变小，以减少试样表面损伤。在制备样品时，温度要保持足够的低，以免结构发生变化，而真空系统应保持 10^{-4}～10^{-3}mmHg 的工作真空度。离子减薄机的效率低，特别是对脆性材料减薄时，花费的时间更长。若配上挖孔机则会使离子减薄机的效率提高，这不仅能节省时间，而且减薄效果也好。

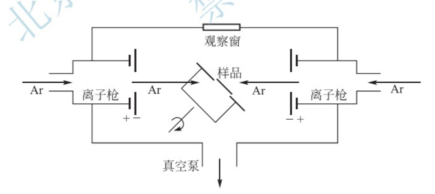


图 5.15　离子减薄装置示意图

5.2.2　粉末样品的制备

对于粉末样品制备的成败关键取决于能否使其均匀分散地撒到支持膜上。通常用超声波搅拌器，把要观察的粉末或颗粒样品加水或溶剂搅拌为悬浮液。然后，用滴管把悬浮液放一滴在粘附有支持膜的样品铜网上，静置干燥后即可供观察。为了防止粉末被电子束打落污染镜筒，可在粉末上再喷一层薄碳膜，使粉末夹在两层膜中间。常见的粉末制备方法有两种：支持膜分散粉末法和胶粉混合法。

1. 支持膜分散粉末法

支持膜分散粉末法一般是将试样载在一层支持摸上或包在薄膜中，该薄膜再用铜网承载，如图5.16所示。支持膜的作用是支撑粉末等试样，而铜网的作用是加强支持膜。粉末颗粒一般都远小于小孔，因此要先制备对电子束透明的支持膜。常用的支持膜材料有火胶棉、碳和氧化铝等。

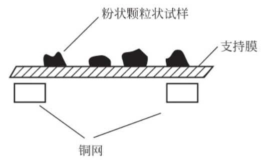


图5.16 支持膜支持样品示意图

操作方法如下。

(1) 用一个直径10mm以上的玻璃培养皿，内装蒸馏水，将配制好的2.5%火棉胶醋酸异戊配溶液滴一滴到蒸馏水面上，由于表面张力的作用而使其扩展成极薄的膜，静止片刻后让溶剂挥发。由于水面上可能漂浮一些污物，所以第一张膜捞出不用。按以上方法在水面上第二次制膜，以便得到清洁的支持膜。

(2) 把5～10个铜网摆放在支持膜上，铜网之间保持适当距离。再把滤纸放到铜网上面，滤纸浸湿后，将滤纸连同铜网和支持膜一起拉出水面，此时铜网被包在支持膜与滤纸之间。静止晾干或低温烘干后，用镊子尖把铜网周围的支持膜划开。

(3) 取少许纳米粉末样品用蒸馏水稀释，放在超声波振荡器中振荡10～20min，制成高度分散均匀的悬浮液，并用滴管将悬浮液滴一滴到附有支持膜的铜网上。静止晾干或烘干后，即可将铜网从滤纸上取下，然后进行观察。

支持膜材料必须具备下列条件。

(1) 本身没有结构，对电子束的吸收不大，以免影响对试样结构的观察。

(2) 本身颗粒度要小，以提高样品分辨率。

(3) 本身有一定的力学强度和刚度，能承受电子束的照射而不致畸变或破裂。

2. 胶粉混合法

在干净的玻璃片上滴一滴火棉胶溶液，放少量粉末样品在胶液上，并搅拌均匀；然后用另一块干净玻璃片覆盖其上，两片相对研拉，再突然抽开。待玻璃片上的膜干燥后，用刀将其划成3mm×3mm的小方格；将玻璃片斜插人水杯中，在水面上下空插，膜片逐渐脱落，用铜网将膜捞出，用滤纸吸去水分，静止晾干或烘干后即可观察。

5.2.3 陶瓷材料样品的制备

陶瓷材料的试样主要分为三类，颗粒试样，主要用于形态观察、颗粒尺寸测定、成分分析等；薄膜试样，可做相组织、形态分布、结构分析、成分分析及位错等；块状试样，用于观察试样表面形貌分析、断口分析、成分分析等，而透射电子显微镜观察主要以颗粒试样和薄膜试样为主。另外，对于陶瓷纤维样品可通过包埋处理后，做超薄切片，放在有支持膜的铜网上，用电镜观察分析。

1. 颗粒试样制备法

在制备颗粒试样时，由于细颗粒本身尺寸远小于铜网小孔，如直接放在铜网上，会漏掉，因而必须在铜网上做一层较薄的支持膜以托住微粒。支持膜不能过厚，过厚的支持膜会增加电子的散射，使图像的反差和分辨率降低。对于分辨率不太高的样品来说，支持膜

合适的厚度为20nm左右。在高分辨的研究工作中，需要膜薄些为宜。支持膜既导电还要导热，化学稳定性要好，且要保证支持膜的力学性能。一般情况下采用碳膜或用单晶薄片(例如天然石墨)作为支持膜。然而，膜如果太薄，其强度和稳定性很差，于是制备一种微网(或称微筛、多孔膜)用以承载样品。

最常用的支持膜是厚度为20nm左右的聚乙烯醇缩甲醛膜，简称PVF。把制备好的PVF移到干净的铜网上，在显微镜下检查，剔除膜上有皱纹、厚度不均、污染以及有结构缺陷的膜。颗粒试样用水或酒精配成适当浓度的液体，放在超声波或搅拌器中分散(该液体不能对微粒有丝毫的溶解作用)。用细木棒沾取悬浮液滴到有支持膜的铜网上，过多的溶液可用滤纸吸掉。干燥后，用镀膜机喷一层极薄的碳膜，以利于导电和起加固作用。

2. 薄膜试样制备法

众所周知，陶瓷材料是硬而脆的材料，制备薄膜样品比较困难，一般采用工艺是用金刚石内圆切割机切片，再进行机械研磨，最后采用离子减薄。

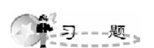
制备程序如下：

(1) 取有代表性的小块试样，用磨片机磨出一个平面，再用玻璃板和研磨膏磨平抛光，黏在一块较厚的玻璃片上，黏结材料由松香石蜡配制而成。

(2) 继续磨试样直至厚度达到60μm以下。如仔细磨可以磨至20～30μm，但并非越薄越好，如太薄，在装卸过程中容易碎裂。

(3) 把试样切成Φ3mm的圆片，用502胶粘在铜圈上，装入离子减薄仪进行离子减薄。在薄化开始阶段，采用较高电压，较大束流，较大角度。这个阶段是对试样强制薄化，也就是使试样以较高薄化速度减薄，这一阶段约占整个制样时间的一半。随后，束流、电压、角度可相应减小，以逐步扫清减缓因强制薄化造成的陡坡。这个阶段一直延迟到试样穿孔。等穿孔达到合适的程度，即可转入最后抛光阶段。该阶段主要是改善样品质量，使薄膜获得平整而宽阔的薄区。抛光时间不应小于两小时，角度不可大于100°，电压不宜过高，束流不能太大，否则容易损坏薄膜区。由于陶瓷样品硬度高，耐腐蚀，因此，离子减薄的时间长，一般长达10多小时，如果机械研磨后的厚度大，则离子减薄时间长达几十个小时。因此，现在一般使用挖坑机，机械研磨后，样品先挖坑，使中心区厚度进一步减薄。挖坑机的原理就是一个球形砂轮在样品中心滚磨，同时配以厚度精确测量显示装置，经挖坑后的样品，离子减薄的时间可大大缩短。

试样经抛光后可取出，放入镀膜机，喷上一层较薄的碳膜就可用电镜观察。



1. 透射电镜主要由几大系统构成？各系统之间的关系如何？

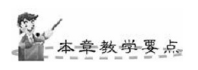
2. 照明系统的作用是什么？它应满足什么要求？

3. 透射电镜中有哪些光阑？在什么位置？其作用如何？

4. 如何测定透射电镜的分辨率与放大倍数？电镜的哪些主要参数控制着分辨率与放大倍数？

5. 说明透射电镜中物镜和中间镜在成像时的作用？

第6章
电子显微分析



知识要点	掌握程度	相关知识
像衬形成原理	熟悉小孔径角成像； 熟悉质厚衬度成像原理； 掌握质厚衬度图像分析。	衬度与材料的相互作用； 质厚衬度图像与材料关系。
电子衍射及应用	熟悉电子衍射条件； 熟悉电子衍射应用； 掌握电子衍射谱的分析。	倒易点阵的概念； 爱瓦尔德球图解法； 电子衍射的基本公式。

导入案例

1937年诺贝尔物理学奖授予美国纽约州贝尔电话实验室的戴维森(1881—1958)(图6.0(a))和英国伦敦大学的G.P. 汤姆孙(1892—1975)(图6.10(b))，以表彰他们用晶体对电子衍射所作的实验发现。


图6.0(a)　戴维森


图6.0(b)　G.P. 汤姆孙

时间要追溯到1927年，当时贝尔实验室的戴维森在观察镍单晶表面对能量为100电子伏特的电子束进行散射时，发现了散射束强度随空间分布具有不连续性，实质上就是电子的衍射现象。几乎与此同时，汤姆孙用能量为2万电子伏特的电子束穿过多晶薄膜做实验时，也观察到衍射现象。

电子衍射是指电子在通过某些障碍物时发生衍射的现象。因为波粒二象性的存在，电子束也可被当做是波，从而也能产生衍射现象。在20世纪初物理学发展的关键时期，波动力学已经由薛定谔在德布罗意的物质波假设的基础上建立起来，从而和海森伯从不同的途径创立的矩阵力学，共同形成微观体系的基本理论。这一巨大变革的物质波假设基础自然成了人们关注的课题，激励了许多物理学家致力于证实电子的波动性。电子衍射的发现证实了德布罗意提出的电子具有波动性的理论。

6.1　像衬形成原理——质厚衬度

质厚衬度是建立在非晶体样品中原子对入射电子的散射和透射电子显微镜小孔径角成像基础上的成像原理，是解释非晶态样品电子显微图像衬度的理论依据。

6.1.1　单个原子对入射电子的散射

当一个电子穿透非晶体薄样品时，将与样品发生相互作用，或与原子核相互作用，或与核外电子相互作用，由于电子的质量比原子核小得多，所以原子核对入射电子的散射作用，一般只引起电子改变运动方向，而能量没有变化(或变化甚微)，这种散射叫做弹性散射。在这里，我们采用散射截面的模型处理散射问题，即设想在靶物质中每一个散射元(一个电子或原子核)周围有一个面积为σ的圆盘，圆盘面垂直于入射电子束，并且每个入射电子射中

一个圆盘就发生偏转而离开原入射方向；未射中圆盘的电子则不受影响直接通过，σ 盘称为散射截面，也称为弹性散射截面。散射电子运动方向与原来入射方向之间的夹角叫做散射角，用 α 来表示。当入射电子经过原子核附近时，其受到核电场的库仑力 $-(e^2Z)/r_n^2$ 作用而发生偏转，其轨迹是双曲线型，如图 6.1 所示。弹性散射角 α_n 的大小取决于瞄准距离 r_n，

$$\alpha_n=\frac{eZ}{r_nU} \tag{6-1}$$

式中，e 为电子电荷；Z 为原子序数；U 为电子加速电压。

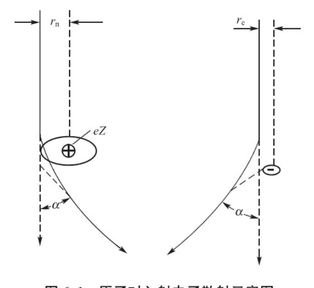


图 6.1 原子对入射电子散射示意图

或

$$r_n=\frac{eZ}{\alpha_nU} \tag{6-2}$$

而相应的一个孤立原子核的弹性散射截面为

$$\sigma_n=\pi r_n^2=\frac{\pi e^2Z^2}{r_n^2U^2} \tag{6-3}$$

同样，当一个电子与一个孤立的核外电子发生散射作用时，由于两者质量相等，散射过程不仅使入射电子改变运动方向，还发生能量变化，这种散射叫做非弹性散射。

$$\alpha_e=\frac{e}{r_eU} \tag{6-4}$$

或

$$r_e=\frac{e}{\alpha_eU} \tag{6-5}$$

式中，r_e 为入射电子对核外电子的瞄准距离。

所有瞄准以核外电子为中心，r_e 为半径的圆内的入射电子，也将被散射到比 α_n 角大的方向上去。所以也可用 πr_n^2 来衡量一个孤立的核外电子把入射电子散射到比 α_n 角大的方向上去的能力，习惯上叫做核外电子非弹性散射截面，用 σ_e 来表示。

$$\sigma_e=\pi r_e^2=\frac{2e^2}{\alpha_e^2U^2} \tag{6-6}$$

一个原子序数为 Z 的原子有 Z 个核外电子。因此，一个孤立原子把电子散射到 α 以外的散射截面，用 σ_o 来表示，等于原子核弹性散射截面 σ_n 和所有核外电子非单件散射截面 $Z\sigma_e$ 之和，所以我们定义单个原子的散射截面为

$$\sigma_o=\sigma_n+Z\sigma_e=\frac{\pi e^2Z^2}{\alpha_n^2U}+\frac{\pi e^2Z}{\alpha_e^2U^2} \tag{6-7}$$

原子核对入射电子的散射是弹性散射，而核外电子对入射电子的散射是非弹性散射。原子序数越大，产生弹性散射的比例就越大。弹性散射是透射电子显微成像的基础；而非弹性散射引起的色差将使背景强度增高，从而降低了图像衬度，对图像分析不利，可用电子过滤器将其除去。

6.1.2　透射电子显微镜小孔径角成像

为了确保透射电子显微镜的高分辨本领，物镜的孔径半角必须很小，即采用小孔径角成像，这是通过在物镜背焦平面上沿径向插入一个小孔径的物镜光阑来达到这个目的。由于物镜放大倍数较大，其物平面接近焦点，若物镜光阑的直径为 D，焦距为 f，则物镜孔径半角 α 为

$$\alpha=\frac{D}{2f} \tag{6-8}$$

这就意味着把散射角大于 α 的电子挡掉，只允许散射角小于 α 的电子通过物镜光阑参与成像，如图 6.2 所示。

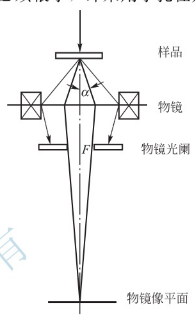


图 6.2　小孔径角成像

以上定义散射角大于 α 的散射区为散射截面。显然，若使 $\alpha_n=\alpha_e=\alpha$，即凡落入散射截面以内的入射电子不参与成像，而只有落在散射截面以外的电子才参与成像。可见，这种建立在非晶体样品中原子对电子的散射和透射电子显微镜小孔径角成像基础之上的质厚衬度是解释非晶体样品电子显微图像衬度的理论依据。

6.1.3　质厚衬度成像原理

衬度是指在荧光屏上，眼睛能观察到的光强度或感光度的差别。电子显微镜图像的衬度取决于投射到荧光屏上不同区域的电子强度差别。对于非晶体样品来说，入射电子透过样品时碰到的原子数目越多(或样品越厚)，样品原子核库仑电场越强(或样品原子序数越大，或密度越大)，被散射到物镜光阑外的电子就越多，而通过物镜光阑参与成像的电子强度也就越低。

如果忽略原子之间的相互作用，则每立方厘米包含 N 个原子的样品的总散射截面为

$$Q=N\sigma_0 \tag{6-9}$$

式中，N 为单位体积样品包含的原子数，σ_0 为原子散射截面。
其中

$$N=N_0\frac{\rho}{A} \tag{6-10}$$

式中，ρ 为密度；A 为原子量；N_0 为阿伏伽德罗常数。

由式(6-9)和(6-10)可知

$$Q=N_0\frac{\rho}{A}\sigma_0 \tag{6-11}$$

设电子束射到一个相对原子量为 A、密度为 ρ 和厚度为 t 的样品上，若入射电子数为 n，通过厚度为 $\mathrm{d}t$ 后不参与成像的电子数为 $\mathrm{d}n$，则入射电子散射率

$$\frac{\mathrm{d}n}{n}=-Q\mathrm{d}t=-N_0\frac{\rho}{A}\sigma_0\mathrm{d}t \tag{6-12}$$

实际上，$N_0\frac{\rho}{A}\sigma_0 \mathrm{d}t$ 是单位面积上、厚度为 $\mathrm{d}t$ 的晶体总散射截面。若入射电子总数为 n_0（$t=0$），由于受到 t 厚度的样品散射作用，最后只有 n 个电子通过物镜光阑参与成像。将式(6-12)积分，得

$$n=n_0 e^{-Qt} \tag{6-13}$$

由于电子束强度 $I=ne$（e 为电子电荷），因此式(6-13)可写为

$$I=I_0 e^{-Qt} \tag{6-14}$$

上式说明强度为 I_0 的入射电子穿透总散射截面为 Q，厚度为 t 的样品后，通过物镜光阑参与成像的电子束强度 I 随 Qt 乘积增大而呈指数衰减。

当 $Qt=1$ 时，即

$$t=\frac{1}{Q}=t_c \tag{6-15}$$

t_c 叫做临界厚度，即电子在样品中受到单次散射的平均自由程。因此，可以认为，$t\leqslant t_c$ 的样品对电子束是透明的，相应的成像电子强度为

$$I=\frac{I_0}{e}\approx\frac{I_0}{3} \tag{6-16}$$

又由于

$$Qt=\left(\frac{N_0\sigma_0}{A}\right)(\rho t) \tag{6-17}$$

若定义 ρt 为质量厚度，那么参与成像的电子束强度 I 随样品质量厚度 ρt 增大而衰减。

而当 $Qt=1$ 时

$$(\rho t)_c=\frac{A}{N_0\sigma_0}=\rho t_c \tag{6-18}$$

我们把$(\rho t)_c$叫做临界质量厚度。随加速电压的增加，临界质量厚度$(\rho t)_c$增大。

众所周知，当其他条件相同时，像的质量决定于衬度(像中各部分的亮度差异)。而我们现在讨论的这种差异是由于相邻部位原子对入射电子散射能力不同，因而通过物镜光阑参与成像的电子数也不同形成的。下面我们来推导质厚衬度表达式。

如果以 I_A 表示强度为 I_0 的入射电子，通过样品 A 区域(厚度 t_A，总散射截面 Q_A)后，进入物镜光阑参与成像的电子强度；I_B 表示强度为 I_0 的入射电子通过样品 B 区域(厚度 t_B，总散射截面 Q_B)后，进入物镜光阑参与成像的电子强度，那么投射到荧光屏上相应的电子强度差 $\Delta I_A=I_B-I_A$（假定 I_B 为像背景强度）。则 A、B 两区域的电子衬度(或反差)为

$$\frac{\Delta I_A}{I_B}=\frac{I_B-I_A}{I_B}=1-\frac{I_A}{I_B} \tag{6-19}$$

因为 $I_A=I_0 e^{-Q_A t_A}$，$I_B=I_0 e^{-Q_B t_B}$，所以

$$\frac{\Delta I_A}{I_B}=1-e^{-(Q_A t_A-Q_B t_B)} \tag{6-20}$$

这说明不同区域的 Qt 值差别越大，图像衬度越高。对于大多数测试的样品都是同一种材料制成，式(6-20)可写为

$$\frac{\Delta I_A}{I_B}=1-e^{-Q\Delta t}\approx Q\Delta t \tag{6-21}$$

可以看出衬度取决于质量厚度 ρt，这就是所谓质量厚度衬度(简称质量衬度)的来源。

实际上，这里Q仅与厚度有关，即

$$\frac{\Delta I_A}{I_B} \propto \rho \Delta t \tag{6-22}$$

当A、B两区不是由同一种物质组成时，由式(6－20)可知，衬度不仅取决于样品的厚度差，还取决于样品的原子序数差。由此可知，由于支持膜原子序数总是比测试粉末样品大得多，所以，由上述理论成像用支持膜法制得的样品图像衬度要高得多。

6.1.4　质厚衬度图像分析

对于支持膜法来说，质厚衬度图像比较直观，分析起来并不很困难。但是如何用透射电子显微镜观察超细粉末的尺寸和形态，也是电子显微分析的一项重要内容。样品制备已在上一章中做了介绍，关键是将超细粉末的颗粒分散开来，各自独立不团聚，这样才能观察其尺寸和形态。图6.3给出了超细陶瓷粉末的透射电子显微镜照片。

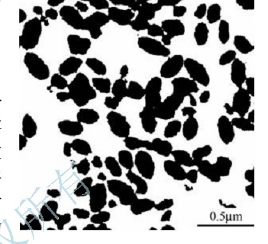
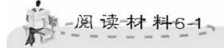


图6.3　超细粉末透射电子显微镜照片

6.2　电 子 衍 射

我们知道，晶体物质是由原子、离子或原子集团在三维空间内周期性地规则排列而成，这些规则排列的质点对具有适当波长的辐射波的弹性相干散射，将产生衍射现象，即在某些确定的方向上，散射波因位相相同而彼此加强，而在其他方向上散射波的强度很弱或等于零。高速运动的电子具有波粒二象性。运动电子的波性使得它与X射线一样，可被用来对晶体物质进行衍射分析。电子衍射能够给出晶体样品内部结构信息。人们根据它可以确定该样品某一微区的点阵类型、点阵常数和晶向关系等晶体学性质，有时还可以进一步确定物相。如果在透射电子显微镜中进行选区电子衍射，更使其具有目前其他显微分析还难以实现的特殊手段，既可以在高倍下观察晶体样品微区组织形态，又可对其进行原位晶体结构分析。



量子力学的创建

1924年，法国物理学家路易·德布罗意在他的博士论文里，提出了德布罗意假说，假设所有物质都拥有像光子一样的波粒二象性；也就是说，在适当的条件下，电子和其它物质会显示出粒子或波动的性质。假若，物理实验能够显示出，随着时间演化，粒子运动于空间轨道的局域位置，则该实验明确地显示了粒子性质。像光波一类的波动，通过双缝实验的双缝后，会产生干涉图案于探测屏障。这现象毫无疑问地分辨出波动性质。1927年，英国物理学家汤姆孙用金属薄膜，美国物理学家克林顿·戴维孙和雷斯特·革末用镍晶体，分别发现了电子的干涉效应，从而证实了德布罗意假说。

德布罗意的博士论文给予埃尔温·薛定谔很大的启示：既然粒子具有波动性，那必定有一个波动方程，能够完全地描述这粒子的物理行为。1926年，薛定谔想出了薛定谔方程，这方程能够描述电子波的传播机制。它并不能定性地给出电子的明确运动轨道，电子在任意时间的位置。但是，它可以计算出电子处于某位置的几率，也就是说，在某位置找到电子的几率。薛定谔用自己想出的方程来计算氢原子的谱线，得到了与用玻尔模型的预测相同的答案。薛定谔方程的波动概念，为量子力学创立了一个新的发展平台。再进一步将电子的自旋和几个电子的互相作用纳入考量，薛定谔方程也能够给出电子在其他原子序较高的原子内的电子组态。

1928年，保罗·狄拉克研究出狄拉克方程。这公式能够描述相对论性电子的物理行为。相对论性电子是移动的速度接近光速的电子。为了要解释狄拉克方程的自由电子解所遇到的反常的负能量态问题，狄拉克提出了一个真空模形，称为狄拉克之海，即真空是挤满了具有负能量的粒子的无限海。因此，他预言宇宙中存在有正子(电子的反物质搭配)。于1932年，卡尔·安德森在宇宙射线实验中首先证实了正子的存在。

1947年，威利斯·兰姆在与研究生罗伯特·雷瑟福合作的实验中，发现氢原子的某些应该不会有能量差值的简并态，竟然出现很小的能量差值，这现象称为兰姆位移。大约同年代，波利卡普·库施助手模板和亨利·福立在共同完成的一个实验中，发现电子的异常磁矩，即电子的磁矩比狄拉克理论的预估稍微大一点。为了解释这些现象，朝永振一郎、朱利安·施温格和理察·费曼，于1940年，创建了量子电动力学。量子力学的创立为研究微观粒子的运动规律开辟了新的方向，现在应用的多数微观理论都建立在量子力学之上。

6.2.1 电子衍射条件和基本公式

1. 电子衍射条件

晶体对电子波的衍射现象，与X射线衍射一样，一般简单地用布拉格定律加以描述。当波长为λ的单色平面电子波以掠射角θ照射到晶面间距为d_{hkl}的平行晶面组(hkl)时，图6.4，若满足布拉格方程

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda \tag{6-23}$$

则在与入射方向成2θ角方向上，相邻平行晶面反射波之间的波程差为波长的整数倍，各层晶面的原子的散射在2θ方向上具有相同位相，他们因相互加强而产生该晶面组的衍射束。由于入射束S_0、衍射束S与衍射晶面的法线N_{hkl}在同一平面内，与几何光学上的反射规律相似，所以习惯上常把晶体的衍射说成是满足布拉格条件的晶面对入射束的反射。

衍射级数$n=0$的衍射束(零级衍射束)就是透射束或直射束，实际上它是由散射角2θ为零的散射波叠加而成。

由于$d_{hkl}/n=d_{nhnknl}$，可以把式(6-23)写成

$$2d\sin\theta=\lambda \tag{6-24}$$

这里，把任意(hkl)晶面组的n级衍射看成是与之平行而晶面间距小n倍的($nhnknl$)晶面组的一级衍射。

因为

$$\sin\theta=\frac{\lambda}{2d}\leqslant 1 \tag{6-25}$$

所以

$$\lambda\leqslant 2d \tag{6-26}$$

这说明，对于给定的晶体样品，只有当入射波长足够短时，才能产生衍射。在透射电镜中，对于常用的电子枪加速电压 100～200kV，即电子波的波长为 10^{-3}nm 数量级，而常见晶体的晶面间距为 10^{-1}nm 数量级，于是 $\sin\theta=\frac{\lambda}{2d}\approx 10^{-2}<1\text{rad}$。这表明，电子衍射的衍射角非常小，这是它的花样特征之所以区别于 X 射线衍射的主要原因。

2. 电子衍射基本公式

在普通电子衍射装置中，如图 6.4 所示，入射方向平行于光轴的入射电子束照射到晶体样品上，若该晶体样品内 O 处 (hkl) 晶面组满足式(6-23)，则在与入射束交成 2θ 角的方向上将有该晶面组的衍射束。在与样品相距为 L 的荧光屏上，将得到透射束和衍射束形成的斑点 O' 和 P'。前者是所谓的衍射花样的中心斑点，后者是 (hkl) 晶面组的衍射斑点。

由图 6.4 的几何关系可知，衍射斑点 P' 与中心斑点 O' 之间的距离 R 可由以下关系确定

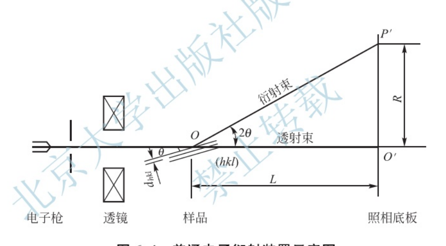


图 6.4　普通电子衍射装置示意图

$$R=L\tan 2\theta \tag{6-27}$$

由以上可知，高能电子衍射 θ 角很小，足以满足

$$\tan 2\theta\approx 2\sin\theta \tag{6-28}$$

由式(6-24)、(6-27)和(6-28)可知

$$Rd=\lambda L \tag{6-29}$$

这就是电子衍射的基本公式，也可认为是近似的布拉格方程。其中，λL 叫做电子衍射相机常数或仪器常数，其单位为(nm·mm)，而 L 称为相机长度。由于在一般情况下，$K=\lambda L$ 为一常数，所以

$$R\propto\frac{1}{d}$$

或

$$d\propto\frac{1}{R} \tag{6-30}$$

这是电子衍射中的一个很重要的关系。显然，它比 X 射线衍射中相应的关系简单很多，这给电子衍射花样指数化带来很大方便。

6.2.2 倒易点阵与爱瓦尔德球图解法

1. 倒易点阵的概念

晶体的电子衍射(包括 X 射线单晶衍射)结果得到的是一系列规则排列的斑点。这些斑点虽然与晶体点阵结构有一定对应关系，但又不是晶体某晶面上原子排列的直观影像。人们在长期实验中发现，晶体点阵结构与其电子衍射斑点之间可以通过另外一个假想的点阵很好地联系起来，这就是倒易点阵。通过倒易点阵可以把晶体的电子衍射斑点直接解释成晶体相应晶面的衍射结果。也可以说，电子衍射斑点就是与晶体相对应的倒易点阵中某一截面上阵点排列的像。

倒易点阵是与正点阵相对应的量纲为长度倒数的一个三维空间(倒易空间)点阵，它的真面目只有从它的性质及其与正点阵的关系中才能真正了解。

晶体正空间点阵基矢 $r(a、b、c)$与对应的倒易空间点阵基矢 $r^*(a^*、b^*、c^*)$(图 6.5)之间符合如下的关系

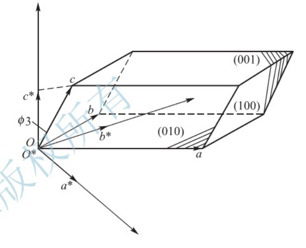


图 6.5 倒易基矢和正空间基矢之间的关系

$$a\cdot a^*=b\cdot b^*=c\cdot c^*=1 \tag{6-31}$$

$$a\cdot b^*=a^*\cdot b=b\cdot c^*=b^*\cdot c=c\cdot a^*=c^*\cdot a=0 \tag{6-32}$$

定义正空间点阵体积 $V=a\cdot(b\times c)$，则

$$a^*=\frac{b\times c}{V},\ b^*=\frac{c\times a}{V},\ c^*=\frac{a\times b}{V} \tag{6-33}$$

符合上述定义的正点阵和倒易点阵互为倒易。倒易点阵与正空间点阵有类似的平移周期、旋转对称性等特征。与正空间点阵类似，倒易点阵亦有点阵方向、点阵平面和点阵矢量，并具有如下的性质：

(1) 正空间点阵平面间距等于倒易点阵矢量的模的倒数 $d_{hkl}=1/|r^*_{hkl}|$；倒易点阵单胞的体积 V^* 与正空间点阵单胞的体积 V 亦有倒易关系；

(2) 倒易点阵中两倒易矢量间的夹角是正点阵中两平面间的夹角；

(3) $[uvw]$晶带中所有晶面(hkl)的 r^*_{hkl} 均垂直于 r_{hkl}，$(hkl)/\!/[uvw]$。

于是，可以把晶带定律表示为

$$[u\alpha+ub+uc]\cdot(ha^*+hb^*+hc^*)=hu+kv+lw=0 \tag{6-34}$$

(4) 倒易点阵与正空间点阵互为倒易，即倒易点阵的倒易点阵就是原来那个正空间点阵。

2. 爱瓦尔德球图解法

在了解了倒易点阵的基础上，我们便可以通过爱瓦尔德球图解法将布拉格定律用几何图形直观地表达出来，即爱瓦尔德球图解法是布拉格定律的几何表达形式。

在倒易空间中，画出衍射晶体的倒易点阵，以倒易原点 O^* 为端点作入射波的波矢量

k(即图 6.6 中的矢量 OO^*)，该矢量平行于入射束方向，长度等于波长的倒数，即

$$k=\frac{1}{\lambda} \tag{6-35}$$

以 O 为中心，$1/\lambda$ 为半径作一个球，这就是爱瓦尔德球(或称为反射球)。此时，若有倒易阵点 G(指数为 hkl)正好落在爱瓦尔德球的球面上，则相应的晶面组(hkl)与入射束的方向必满足布拉格条件，而衍射束的方向就是 OG，或者写成衍射波的波矢量 k'，其长度也等于反射球的半径 $1/\lambda$。

根据倒易矢量的定义，$O^*G=g$，于是我们得到

$$k'-k=g \tag{6-36}$$

图 6.6　爱瓦尔德球作图法

由图 6.6 的简单分析即可证明，式(6-36)与布拉格定律是完全等价的。由 O 向作垂线，垂足为 D，因为 g 平行于(hkl)晶面的法向 N_{hkl}，所以 OD 就是正空间中(hkl)晶面的方位，若它与入射束方向的夹角为 θ，则有

$$\overline{O^*D}=\overline{OO^*}\sin\theta$$

即

$$g/2=k\sin\theta \tag{6-37}$$

由于

$$g=\frac{1}{d},\ k=\frac{1}{\lambda}$$

故有

$$2d\sin\theta=\lambda \tag{6-38}$$

由图可知，k' 与 k 的夹角(即衍射束与透射束的夹角)等于 2θ，这与布拉格定律的结果也是一致的。

图 6.6 中应注意矢量 g_{hkl} 的方向，它和衍射晶面的法线方向一致。因为已经设定 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 矢量的模是衍射晶面面间距的倒数，因此位于倒易空间中的 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 矢量具有代表正空间中(hkl)衍射晶面的特性，所以它又叫做衍射晶面矢量。

爱瓦尔德球内的三个矢量 $\boldsymbol{k}$、$\boldsymbol{k}'$ 和 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 清楚地描绘入射束、衍射束和衍射晶面之间的相对关系，在以后的电子衍射分析中我们将常常应用爱瓦尔德球图解法这个有效的工具。

在作图过程中我们首先规定爱瓦尔德球的半径为 $1/\lambda$，又因 $\boldsymbol{g}_{hkl}=1/\boldsymbol{d}_{hkl}$，由于这两个条件，使爱瓦尔德球本身已置于倒易空间中去了，在倒易空间中任一 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 矢量就是正空间中(hkl)晶面代表，如果我们能记录到各 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 矢量的排列方式，就可以通过坐标变换，推测出正空间中各衍射晶面间的相对方位，这就是电子衍射分析要解决的主要问题。

6.2.3　电子显微镜中的电子衍射

1. 有效相机常数及其标定

图 6.7 为衍射束通过物镜折射在背焦面上会集成衍射花样以及用底片直接记录衍射花样的示意图。根据三角形相似原理，$\Delta OAB \backsim \Delta O'A'B'$，因此，前一节讲的一般衍射

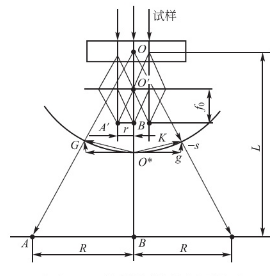


图 6.7　衍射花样形成示意图

操作时的相机长度 L 和 R 在电镜中与物镜的焦距 f_0 和 r(副焦点 A'到主焦点 B'的距离)相当。电镜中进行电子衍射操作时，焦距 f_0 起到了相机长度的作用。由于 f_0 将进一步被中间镜和投影镜放大，故最终的相机长度应是 $f_0M_IM_p$(M_I 和 M_p 分别为中间和投影镜的放大倍数，于是有 $L'=f_0M_IM_p$，$R'=rM_IM_p$，根据式(6－39)有

$$\frac{R}{M_IM_p}=\lambda f_0 g \tag{6-39}$$

其中 $g=1/d$。定义 L'为有效相机常数，则有

$$R'=\lambda L'g=K'g \tag{6-40}$$

其中 $K'=\lambda L'$叫做有效相机常数。由此可见，透射电子显微镜中得到的电子衍射花样仍然满足式(6－29)衍射基本公式，但是式中 L'并不直接对应于样品至照相底版的实际距离。只要记住这一点，可以不加区别地使用 L 和 L'这两个符号，并用 K 代替 K'。

因为 f_0、M_I 和 M_p 分别取决于物镜、中间镜和投影镜的激磁电流，因而有效相机常数 $K'=\lambda L'$也将随之而变化。为此，我们必须在三个透镜的电流都固定的条件下，标定它的相机常数，使 R 和 g 之间保持确定的比例关系。

而对于相机常数的标定，目前的电子显微镜，由于计算机引入了控制系统，因此相机常数及放大倍数都随透镜激磁电流的变化而自动显示出来，并直接曝光在底片边缘上。

2. 选区电子衍射

选区电子衍射是指在物镜像平面上放置一个光阑(选区光阑)限定产生衍射花样的样品区域，从而分析该微区范围内样品的晶体结构特性。它的基本原理如图 6.8 所示。当电镜以成像方式操作时，中间镜物平面与物镜像平面重合，荧光屏上显示样品的放大图像。此时，在物镜像平面内插入一个孔径可变的选区光阑，光阑孔套住分析目标的那个微区。因为在物镜适焦的条件下，物平面上同一物点所散射的电子将汇聚于像平面上一点，所以对应于像平面上光阑孔的选择范围 $A'B'$，只有样品上 AB 微区以内物点的散射波可以穿过光阑孔进入中间镜和投影镜参与成像，选区以外的物点如 C 产生的散射波则全被挡掉。当调节中间镜的激磁电流，使电镜转变为衍射方式操作时，中间镜以上的光路不受影响，只是中间镜物平面与物镜背焦面相重合。显而易见，尽管物镜背焦平面上第一幅花样是由受到入射束幅照的全部样品区域内晶体的衍射所产生，但是其中只有 AB 微区以内物点散射的电子波可以通过选区光阑进入下面的透镜系统，

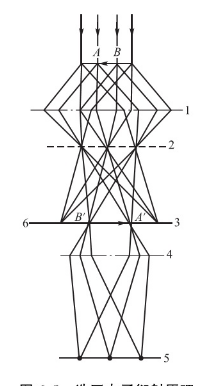


图 6.8　选区电子衍射原理

1—物镜；2—背焦镜；3—选区光阑；4—中间镜 5—中间镜像平面；6—物镜像平面

所以荧屏上显示的将只限于选区范围以内晶体所产生的衍射花样，从而实现了选区形貌观察与晶体结构分析的微区对应性。一般来说，这种方法可对样品上 0.5～1nm 的微区进行电子衍射分析。

选区光阑的水平位置在电镜中是固定不变的，因此在进行正确的选区操作时，物镜的像平面和中间镜的物平面都必须和选区光阑的水平位置平齐。即图像和光阑孔边缘都聚焦清晰，说明它们在同一个平面上。如果物镜的像平面和中间镜的物平面重合于光阑的上方或下方，在荧光屏上仍能得到清晰的图像，但因所选的区域发生偏差而使衍射斑点不能和图像一一对应。

3. 磁转角

电子束在镜筒中是按螺旋线轨迹前进的，衍射斑点到物镜的一次像之间有一段距离，电子通过这段距离时会转过一定的角度，这就是磁转角 φ。若图像相对于样品的磁转角为 φ_i，而衍射斑点相对于样品的磁转角为 φ_d，则衍射斑点相对于图像的磁转角为 $\varphi=\varphi_i-\varphi_d$。

通常用一个外形上能显示晶体几何特征的样品来测定磁转角 φ。例如，MoO_3 晶片外形呈梭子状，与晶向有确定的关系，长边是[001]，短边是[100]，法线是[010]。将 MoO_3 标样放到电镜里进行选区成像和选区衍射，把结果记录在同一张照相底板上，会得到如图 6.9 所示的图像。MoO_3 晶片属正交晶系（$a=0.3966$nm，$b=1.3848$nm，$c=0.3696$nm），将其衍射花样指数化，定出$[100]_d$ 方向，它与成像得到的$[100]_i$ 方向之间的夹角 φ 就是磁转角。如图 6.10 所示。

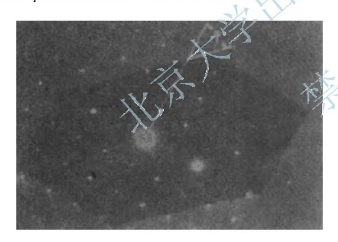


图 6.9　MoO_3 晶片的衍射斑点和形貌像

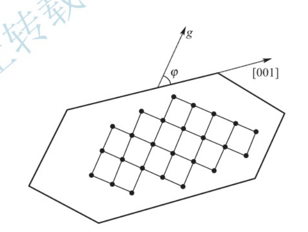


图 6.10　MoO_3 晶片磁转角标定示意图

目前的透射电子显微镜安装有磁转角自动补正装置，进行形貌观察和衍射花样对照分析时可不必考虑磁转角的影响，从而使操作和结果分析大为简化。

6.2.4　电子衍射谱的特征与分析

1. 单晶电子衍射谱的基本特征

单晶电子衍射花样，是一系列排列得十分规则的斑点，这种花样的产生及其特点，用图 6.11 来解释。由于通常电子束的波矢量 k 要比倒易矢量 g 大得多，衍射角 2θ 极小，所以只有在倒易原点 O^* 附近落在埃瓦尔德球面上的那些倒易阵点所代表的晶面组满足布拉格条件而产生衍射束。考虑到埃瓦尔德球的半径很大，O^* 附近的球面可以近

似地看作垂直于入射波矢量的平面。因而在确定的样品位向下，倒易点阵中也只有近似地垂直于 k，且通过 O^* 的一个平面内的倒易阵点，有可能与球面接触而满足衍射条件。如前所述，电子衍射花样就是满足衍射条件的那些 $F\neq0$ 的倒易阵点的放大像，所以单晶体电子衍射的斑点花样，就是靠近爱瓦德球球面的倒易平面上那些 $F\neq0$ 的阵点排列规则性的直接反映。

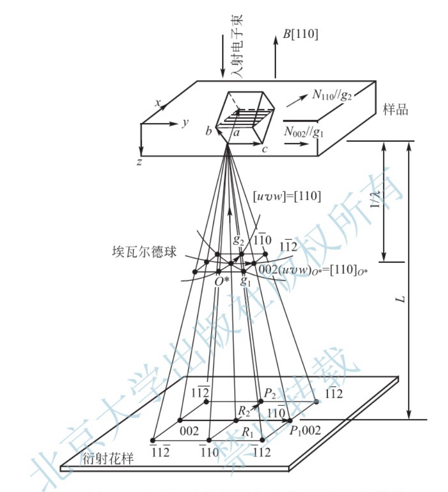


图 6.11 晶向、倒易点阵与衍射花样的位向关系

如果入射电子束方向 B(我们规定 B 与电子束的实际入射方向相反)平行于样品晶体的 r 方向，则得到的电子衍射花样就应该是以[uuw]为轴的晶带内满足衍射条件的晶面组产生的衍射斑点所组成。前已指出，这幅花样就是倒易截面$(uuw)_{O*}$上阵点排列图形的放大像，而斑点的指数即为相应衍射晶面的指数或倒易阵点的指数，如图 6.12 所示。对应于零层倒易截面的电子衍射花样称为简单花样。如果使入射电子束平行于另一晶带轴[$u'v'w'$]，则衍射花样将由另外一套斑点所组成，其排列情况相似于$(u'v'w')_{O*}$倒易截面上阵点的图形。

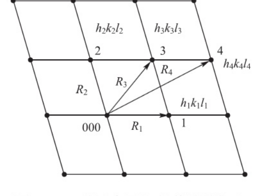


图 6.12 单晶电子衍射花样的标定

考虑结构消光，在去除 $F=0$ 的倒易阵点后所得到倒易点阵如表 6-1 所示。可以看出，除了面心立方和体心立方点阵互为倒易外，其他各种布拉非正点阵与倒易点阵相同。由于结构消光，面心立方和体心立方倒易点阵的三个基矢均比无心的简单点阵大一倍。

表 6-1　布拉菲点阵的倒易关系

正点阵	倒易点阵	正点阵	倒易点阵
简单(P)	简单(P)	体心(I)	面心(F)
侧心(C)	侧心(C)	面心(F)	体心(I)
侧心(B)	侧心(B)	菱形(R)	菱形(R)
侧心(A)	侧心(A)		

2. 已知晶体结构衍射花样的标定

1) 尝试校核法

(1) 测量靠近中心斑点的几个衍射斑点至中心斑点距离 R_1，R_2，R_3，R_4 …。如图 6.12所示。

(2) 根据衍射基本公式 $R=\lambda L/d$，求出相应的晶面间距 d_1，d_2，d_3，d_4…。

(3) 因为晶体结构是已知的，每一 d 值即为该晶体某一晶面族的晶面间距，故可根据 d 值定出相应的晶面族指数$\{hkl\}$，即由 d_1 查出$\{h_1k_1l_1\}$，由 d_1 查出$\{h_2k_2l_2\}$，依此类推。

(4) 测定各衍射斑点之间的夹角 φ。

(5) 决定离中心斑点最近衍射斑点的指数。若 R_1 最短，则相应斑点的指数应为$\{h_1k_1l_1\}$面族中的一个。对于 h、k、l 三个指数中有两个相等的晶面族(例如{112})，就有 24 种标法；两个指数相等、另一指数为零的晶面族(例如{110})有 12 种标法；三个指数相等的晶面族(如{111})有 8 种标法；两个指数为零的晶自族有 6 种标法，因此，第一个斑点的指数可以是等价晶面中的任意一个。

(6) 决定第二个斑点的指数。第二个斑点的指数不能任选，因为它和第一个斑点间的夹角必须符合夹角公式。对立方晶系来说，两者的夹角可用式(6-41)求得

$$\cos\varphi=\frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2+k_1^2+l_1^2)(h_2^2+k_2^2+l_2^2)}} \tag{6-41}$$

在决定第二个斑点指数时，应进行所谓尝试校核，即只有 $h_2k_2d_2$ 代人夹角公式后求出的 φ 角和实测的一致时，$(h_2k_2l_2)$指数才是正确的，否则必须重新尝试。应该指出的是，$\{h_2k_2l_2\}$ 晶面族可供选择的特定$(h_2k_2l_2)$值往往不止一个，因此第二个斑点的指数也带有一定的任意性。

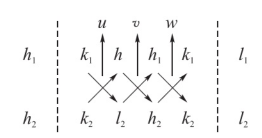
(7) 一旦决定了两个斑点，那么其他斑点可以根据矢量运算求得。由图 4.11 所示，$R_1+R_2=R_3$，即

$$h_1+h_2=h_3 \quad k_1+k_2=k_3 \quad l_1+l_2=l_3 \tag{6-42}$$

(8) 根据晶带定理求零层倒易截面法线的方向，即晶带轴的指数。

$$[uvw]=g_{k_1h_1l_1}\times g_{k_2h_2l_2} \tag{6-43}$$

为了简化运算可用



竖线内的指数交叉相乘后相减得出[$u\ v\ w$]，即

$$u=k_1l_2-k_2l_1$$
$$v=h_2l_1-h_1l_2$$
$$w=h_1k_2-h_2k_1 \qquad (6-44)$$

最后，对[uvw]进行互质化处理，即为该衍射花样的晶带轴指数。

2) R^2 比值法

测量数个斑点的 R 值(靠近中心斑点，但不在同一直线上)，方法如下：

立方晶体中同一晶面族中各晶面的间距相等。例如{123}中(123)面间距和(321)的晶面间距相同，故同一晶面族中 $h_1^2+k_1^2+l_1^2=h_2^2+k_2^2+l_2^2$。

$h^2+k^2+l^2=N$，N 值作为一个代表晶面族的整数指数。

已知

$$d=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}=\frac{a}{\sqrt{N}}$$

$$d^2\propto\frac{1}{N},\ R^2\propto\frac{1}{d^2},\ R^2\propto N$$

若把测得的 R_1，R_2，R_3，…值平方，则

$$R_1^2:R_2^2:R_3^2:\cdots=N_1:N_2:N_3:\cdots \qquad (6-45)$$

从结构消光原理来看，体心立方点阵 $h+k+l=$偶数时才有衍射产生，因此它的 N 值只有 2，4，6，8，…。面心立方点阵 h、k、l 为全奇或全偶时才有衍射产生，故其 N 值为 3，4，8，11，12，…。因此，只要把测量的各个 R 值平方，并整理成式(6-37)，从式中 N 值递增规律来验证晶体的点阵类型，而与某一斑点的 R^2 值对应的 N 值便是晶体的晶面族指数，例如 $N=1$ 即为{110}；$N=3$ 为{111}；1=4 为{200}等。

如果晶体不是立方点阵，则晶面族指数的比值另有规律。

(1) 四方晶体

已知

$$d=\frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}}}$$

故

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2}{a_2}+\frac{l}{c^2}$$

令 $M=h^2+k^2$，根据消光条件，四方晶体 $l=0$ 的晶面族(即{$hk0$}晶面族)有

$$R_1^2:R_2^2:R_3^2:\cdots=M_1:M_2:M_3:\cdots$$
$$=1:2:4:5:8:9:10:13:16:17:18:\cdots \qquad (6-46)$$

(2) 六方晶体

已知

$$d=\frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\frac{(h^2+hk+k^2)}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}}}$$

$$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3}\frac{(h^2+hk+k^2)}{a_2}+\frac{l^2}{c^2}$$

令 $h^2+hk+k^2=P$，六方晶体 $l=0$ 的{$hk0$}面族有

$$R_1^2:R_2^2:R_3^2:\cdots=P_1:P_2:P_3:\cdots$$
$$=1:3:4:5:7:9:12:13:16:19:21:\cdots \quad (6-47)$$

2. 未知晶体结构衍射花样的标定

(1) 测定低指数斑点的 R 值。应在几个不同的方位摄取点于衍射花样，保证能测出最前面的 8 个 R 值。

(2) 根据 R，计算出各个 d 值。

(3) 查 ASI′M 卡片和各 d 值都相符的物相即为待测的品体。因为电子显微镜的精度所限，很可能出现几张卡片上 d 值均和测定的 d 值相近，此时应根据待测晶体的其他资料例如化学成分等来排除不可能出现的物相。

3. 标准花样对照法

这是一种简单易行而又常用的方法。即将实际观察、记录到的衍射花样直接与标准花样对比，写出斑点的指数并确定晶带轴的方向。所谓标准花样就是各种晶体点阵主要晶带的倒易截面，它可以根据晶带定理和相应晶体点阵的消光规律绘出。一个较熟练的电镜工作者，对常见晶体的主要晶带标准衍射花样是熟悉的。因此，在观察样品时，一套衍射斑点出现(特别是当样品的材料已知时)，基本可以判断是哪个晶带的衍射斑点。应注意的是，在摄取衍射斑点图像时，应尽量将斑点调得对称，即通过倾转使斑点的强度对称均匀。中心斑点的强度与周围邻近的斑点相差无几，以致难以分辨中心斑点，这时表明晶带轴与电子束平行，这样的衍射斑点特别是在晶体结构未知时更便于和标准花样比较。再有在系列倾转摄取不同晶带斑点时，应采用同一相机长数，以便对比。现代的电镜相机常数在操作时都能自动显示。综上所述，采用标准花样对比法可以收到事半功倍的效果。

6.2.5 复杂电子衍射花样标定

1. 超点阵斑点

当晶体内部的原子或离子产生有规律的位移或不同种原子产生有序排列时，将引起其电子衍射结果的变化，即可以使本来消光的斑点出现，这种额外的斑点称为超点阵斑点。

$AuCu_3$ 合金是面心立方固溶体，在一定的条件下会形成有序固溶体，如图 6.13 所示，其中 Cu 原子位于面心，Au 位于顶点。

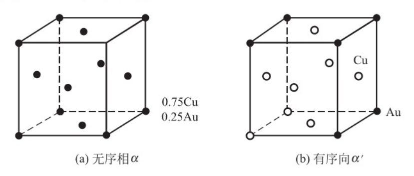


图 6.13　$AuCu_3$ 合金中各类原子所占据的未知

面心立方晶胞中有四个原子，分别位于(0，0，0)，$\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$，$\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$和$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$位置。在无序的情况下，对 h、k、l 全奇或全偶的晶面组，结构振幅 $F=4f_{平均}$

例如：含有0.75Cu、0.25Au的$AuCu_3$无序固溶体，$f_{平均}=0.75f_{Cu}+0.25f_{Au}$。当 h、k、l 有奇有偶时，$F=0$，产生消光。

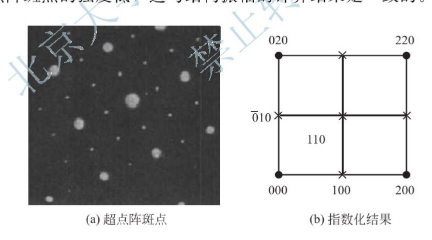
但在$AuCu_3$有序相中，晶胞中四个原子的位置分别确定地由一个Au原子和三个Cu原子所占据。这种有序相的结构振幅为

$$F'_a=f_{Au}+f_{Cu}\left[e^{\pi i(h+k)}+e^{\pi i(h+l)}+e^{\pi i(k+l)}\right]$$

所以，当 h，k，l 全奇全偶时，$F'_a=f_{Au}+3f_{Cu}$；而当 h，k，l 有奇有偶时，$F'_a=f_{Au}-f_{Cu}\neq 0$，即并不消光。

从两个相的倒易点阵来看，在无序固溶体中，原来由于权重为零(结构消光)应当抹去的一些阵点，在有序化转变之后 F 也不为零，构成所谓"超点阵"。于是，衍射花样中也将出现相应的额外斑点，叫做超点阵斑点。

图6.14为$AuCu_3$有序化合金超点阵斑点及指数化结果，它是有序相 α' 与无序相 α 两相衍射花样的迭加。其中两相共有的面心立方晶体的特征斑点{200}、{220}等互相重合，因为两相点阵参数无大差别，且保持$\{100\}_{\alpha}//\{100\}_{\alpha'}$，$\langle 100\rangle_{\alpha}//\langle 100\rangle_{\alpha'}$的共格取向关系。花样中(100)、(010)及(110)等即为有序相的超点阵斑点。由于这些额外斑点的出现，使面心立方有序固溶体的衍射花样看上去和简单立方晶体规律一样。应特别注意的是，超点阵斑点的强度低，这与结构振幅的计算结果是一致的。



(a) 超点阵斑点　　(b) 指数化结果

图6.14　$AuCu_3$有序化合金超点阵斑点及指数化结果

2. 孪晶斑点

材料在凝固、相变和变形过程中，晶体内的一部分相对于基体按一定的对称关系生长，即形成了孪晶。图6.15为面心立方晶体基体$(1\bar{1}0)$面上的原子排列，基体的(111)面为孪晶面。若以孪晶面为镜面，则基体和孪晶的阵点以孪晶面作镜面反射。若以孪晶面的法线为轴，把图6.15中下方基体旋转180°也能得到孪晶的点阵。既然在正空间中孪晶和基体存在一定的对称关系，则在倒易空间中孪晶和基体也应存在这种对称关系，只是在正空间中的面与面之间的对称关系应转换成倒易阵点之间的对称关系。所以，其衍射花样应



是两套不同晶带衍射斑点的叠加，而这两套斑点的相对位向势必反映基体和孪晶之间存在着的对称取向关系。最简单的情况是，电子束 B 平行于孪晶面，对于面心立方晶体，例如 $B=[110]_M$，所得到的花样如图 6.16 所示。两套斑点呈明显对称性，并与实际点阵的对应关系完全一致。如果将基体的斑点以孪晶面$(1\bar{1}1)$作镜面反映，即与孪晶斑点重合。如果以 g_{111}（即[111]）为轴旋转 180°，两套斑点也将重合。

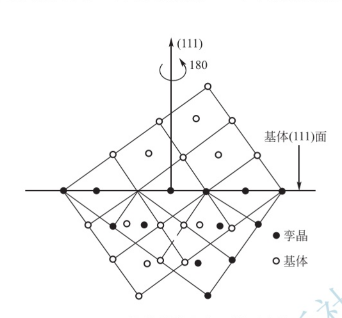


图 6.15　晶体中基体和孪晶的对称关系

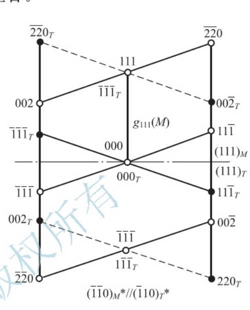


图 6.16　面心立方晶体(111)孪晶的衍射花样($B=[1\bar{1}0]$面反映方式指数化)

如果入射电子束和孪晶面不平行，得到的衍射花样就不能直观地反映出孪晶和基体间取向的对称性，此时可先标定出基体的衍射花样，然后根据矩阵代数导出结果，求出孪晶斑点的指数。

对体心立方晶体可采用下列公式计算

$$\left.\begin{aligned}h'&=-h+\frac{1}{3}p(ph+qk+rl)\\k'&=-k+\frac{1}{3}q(ph+qk+rl)\\l'&=-l+\frac{1}{3}r(ph+qk+rl)\end{aligned}\right\}\tag{6-48}$$

其中(pqr)为孪晶面，体心立方结构的孪晶面是{112}，共 12 个。(hkl)是基体中将产生孪生的晶面，$(h'k'l')$内是(hkl)晶面产生孪晶后形成的孪晶晶面。例如孪晶面$(pqr)=(\bar{1}12)$，将产生孪晶的晶面$(hkl)=(2\bar{2}2)$，代入上式得$(h'k'l')=(\bar{2}2\bar{2})$，即孪晶$(2\bar{2}2)$倒易阵点的位置和基体的$(\bar{2}2\bar{2})$重合。

对于面心立方晶体，其计算公式为

$$\left.\begin{aligned}h'&=-h+\frac{1}{3}p(ph+qk+rl)\\k'&=-k+\frac{1}{3}q(ph+qk+rl)\\l'&=-l+\frac{1}{3}r(ph+qk+rl)\end{aligned}\right\}\tag{6-49}$$

面心立方晶体孪晶面是{111}，共有四个。例如孪晶面为(111)时，当$(hkl)=(\bar{2}24)$，根据上式计算$(h'k'l')$为(600)，即$(\bar{2}24)$产生孪晶后其位置和基体的(600)重合，图6.17给出单斜相ZrO_2的孪晶衍射斑点。

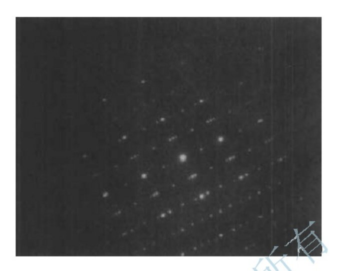
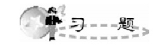


图6.17 单斜相ZrO_2的孪晶衍射斑点



1. 电子衍射与X射线衍射有何异同点?

2. 为什么薄晶试样的衍射晶面和入射电子束之间的夹角并不精确符合布拉格条件时(有一定的偏离范围)也能产生衍射?

3. 试说明相机常数的物理意义?

4. 倒易点阵与正点阵之间的关系如何?

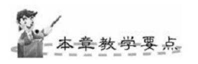
5. 用爱瓦尔德图解法证明布拉格定律?

6. 分别说明对已知晶体验证时和对未知晶体物相鉴定时的单晶体电子衍射花样标定步骤?

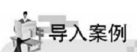
7. 说明多晶、单晶及非晶衍射花样的特征形成原理?

第7章

衍射衬度成像分析



知识要点	掌握程度	相关知识
衍射衬度形成原理	熟悉衍射成像原理； 熟悉明场像和暗场像。	衍射与材料的关系； 衍射束强度、像亮度；
衍射衬度图像分析	熟悉理想晶体衍射； 掌握非理想晶体衍射；	衍射波强度、消光、层错、晶界、孪晶、位错和第二相粒子的衍射。



导入案例

1874年，德国人E. 阿贝(图7.0(a))从波动光学的观点提出了一种成像理论。一个振幅波透过周期变化的物体——光栅。相干平面波被光栅衍射后，各衍射级次平面波有各自传播方向，在物镜后焦面上产生光栅的衍射图样，如图7.0(b)所示。在焦面上的这些衍射图样可以看成许多相干次波源，因此在像平面上成像过程可以看成从这些次波源发出的光波互相干涉的结果，即所谓成像的两次衍射过程。可以说，第一步是信息分解，第二步是信息合成。这种理论称为阿贝成像原理，它是光学信息处理的理论基础。

当透镜的厚度小于与它的光学性质有关的距离，称其为薄透镜。不考虑电子波在电磁透镜中传播的具体电子光路，可以将电磁透镜看作为薄透镜，且认为在物空间和像空间中电子波的折射率相等，即磁透镜的前、后焦距相等。这样，光学中的透镜成像原理可以直接应用于电子光学。在电子光学中，我们将晶体看作“光栅”，平面电子波入射到晶体，产生各级衍射束，通过布拉格定律相联系，在物镜的后焦面，晶体同方向的衍射干涉迭加，得到各级衍射振幅的分布；物镜后焦面上产生的各级衍射又作为次级波波源，产生的次级波在物面共扼面上相互干涉迭加，得到真实反映物结构的“像”。



图7.0(a) E. 阿贝

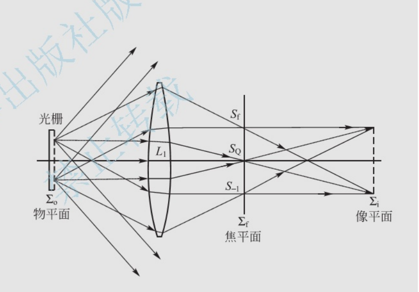


图7.0(b) 相干照明时显微镜成像的阿贝理论示意图

7.1 衍射衬度形成原理

晶体薄膜样品的厚度大致均匀，并且平均原子序数也无差别，因此不可能利用质厚衬度来获得满意的图像反差。为此，须寻找新的成像方法，那就是所谓的“衍射衬度成像”，简称衍衬成像。

以单相的多晶体薄膜样品为例，说明如何利用衍射成像原理获得图像的衬度，参看图7.1(a)，设想薄膜内有两颗晶粒A和B，它们之间的唯一差别在于它们的晶体学位向不同。如果在入射电子束照射下，B晶粒的某(hkl)晶面组恰好与入射方向交成精确的布拉格角θ_B，而其余的晶面均与衍射条件存在较大的偏差，即B晶粒的位向满足“双光束条

件”。此时，在B晶粒的选区衍射花样中，hkl 斑点特别亮，也即其(hkl)晶面的衍射束最强。如果假定对于足够薄的样品，入射电子受到的吸收效应可不予考虑，且在所谓“双光束条件”下忽略所有其他较弱的衍射束，则强度为 I_0 的入射电子束在 B 晶粒区域内经过散射之后，将成为强度为 I_{hkl} 的衍射束和强度为(I_0-I_{hkl})的透射束两个部分。

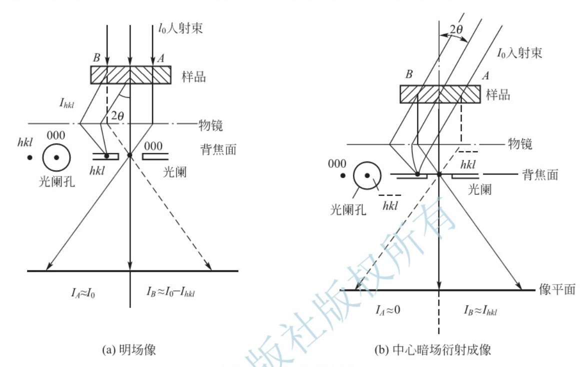


图 7.1　衍射成像原理

同时，设想与B晶粒位向不同的A晶粒内所有晶面组，均与布拉格条件存在较大的偏差，即在A晶粒的选区衍射花样中将不出现任何强衍射斑点而只有中心透射斑点，或者说其所有衍射束的强度均可视为零。于是A晶粒区域的透射束强度仍近似等于入射束强度 I_0。

由于在电子显微镜中样品的第一幅衍射花样出现在物镜的背焦面上，所以若在这个平面上加进一个尺寸足够小的物镜光阑，把B晶粒的 hkl 衍射束挡掉，而只让透射束通过光阑孔并到达像平面，则构成样品的第一幅放大像。此时，两颗晶粒的像亮度将有不同，因为

$$I_A \approx I_0$$

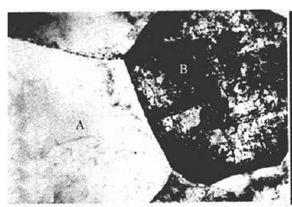
$$I_B \approx I_0 - I_{hkl}$$

如以A晶粒亮度 I_A 为背景强度，则B晶粒的像衬度为

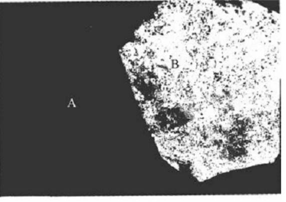
$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_B = \frac{I_A - I_B}{I_A} \approx \frac{I_{hkl}}{I_0} \tag{7-1}$$

于是我们在荧光屏上将会看到(荧光屏上图像只是物镜像平面上第一幅放大像的进一步放大而已)，B晶粒较暗而A晶粒较亮如图7.2(a)所示。这种由于样品中不同位向的晶体的衍射条件(位向)不同而造成的衬度差别叫衍射衬度。我们把这种让透射束通过物镜光阑而把衍射束挡掉得到图像衬度的方法，叫做明场(BF)成像。所得到的像叫明场像。

如果我们把图7.1(a)中物镜光阑的位置移动一下，使其光阑孔套住 hkl 斑点，而把透射束挡掉，可以得到暗场(DF)像，如图7.2(b)所示。但是，由于此时用于成像的是离轴光线，所得图像质量不高，有较严重的像差。习惯上常以另一种方式产生暗场像，即把入射电子束方向倾斜 2θ 角度(通过照明系统的倾斜来实现)，使B晶粒的($\overline{hkl}$)晶面组处于强烈衍射的位向，而物镜光阑仍在光轴位置。此时只有B晶粒的$\overline{hkl}$衍射束正好通过光阑



(a) 明场像



(b) 暗场像

图 7.2 铝合金晶粒形貌衍衬像

孔，而透射束被挡掉，如图 7.1(b)所示，这叫做中心暗场(CDF)成像方法。B 晶粒的像亮度为 $I_B \approx I_{hkl}$，而 A 晶粒由于在该方向的散射度极小，像亮度几乎近于零，图像的衬度特征恰好与明场像相反，B 晶粒较亮而 A 晶粒很暗。显然，暗场像的衬度将明显地高于明场像。以后我们将会看到，在金属薄膜的透射电子显微分析中，暗场成像是一种十分有用的技术。

上述单相多晶薄膜的例子说明，在衍衬成像方法中，某一最符合布拉格条件的(hkl)晶面组强衍射束起着十分关键的作用，因为它直接决定了图像的衬度。特别是在暗场条件下，像点的亮度直接等于样品上相应物点在光阑孔所选定的那个方向上的衍射强度，而明场像的衬度特征是跟它互补的(至少在不考虑吸收的时候是这样)。正是因为衍衬图像完全是由衍射强度的差别所产生的，所以这种图像必将是样品内不同部位晶体学特征的直接的反映。

7.2 衍射衬度图像分析

晶体样品的衍射成像原理，一般说来不如质厚像衬度那样简单和直观。为了正确解释和分析衍衬图像，必须借助于电子衍射的运动学和动力学理论。

式(7-1)中的 I 是指到达样品底表面的衍射波强度。因此，在透射电镜中衍衬像的衬度是由样品底表面的衍射波强度分布所决定的。如果已知该平面内各处的衍射波强度 I，就可得到衍衬图像的衬度。

7.2.1 理想晶体的衍射强度

所谓理想晶体是指内部具有严格空间点阵式的三维周期性结构的晶体。而根据衍射动力学理论，理想晶体的衍射波强度 I 为

$$I=\frac{\pi^2 t^2}{\xi_g^2}\frac{\sin^2(\pi ts)}{(\pi s)^2} \tag{7-2}$$

式中，t 为晶体薄膜样品厚度。s 为偏离矢量的模，偏离矢量 s 表示衍射晶面偏离布拉格条件的程度，由倒易点阵 G 指向埃瓦尔德球面，如图 7.3 所示，以入射电子束方向 R 作为它的正方向。如果 G 在球面内，s 为正，表明衍射晶面与入射束的夹角大于精确的布拉格角 θ_B，反之亦然。ξ_g 为消光距离。由衍射动力学知，入射束 I_0 和衍射束 I 在晶体样品的深度

方向上发生周期性的振荡，如图 7.4 所示。振荡的深度就是消光距离。这里“消光”是指尽管满足衍射条件，但由于动力学相互作用而在晶体的一定深度处衍射束(或透射束)强度实际上为零。

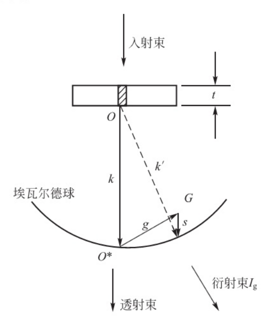


图 7.3　偏离矢量 s 的形成

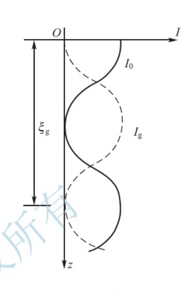


图 7.4　消光距离 ξ_g

式(7-2)告诉我们，在消光距离一定的情况下，理想晶体的衍射强度 I 随样品的厚度 t 和衍射晶面与精确的布拉格位向之间的偏离矢量的模 s 而变化。下面我们分别加以讨论。

(1) 厚度消光。由式(7-2)不难看出，若 s=常数，s 即晶体保持在确定的位向，则 I 随 t 变化，且呈周期性的振荡，如图 7.5 所示。振荡周期 $t_g=1/s$，当 $t=n/s$ 时，$I=0$；当。$t=\frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)}{s}$时，$I$ 最大。I 随 t 的变化现象就是所谓的厚度消光现象，反映到图像上就是厚度条纹，如图 7.6 所示，高强度的衍射束在暗物像中表现为亮线。同一亮线(或暗线)所对应的样品位置具有相同的厚度。厚度消光在实验中得到了良好的证明。

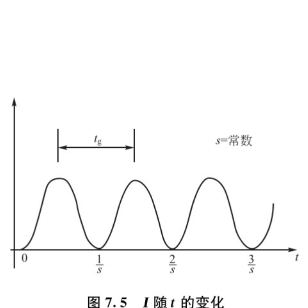


图 7.5　I 随 t 的变化

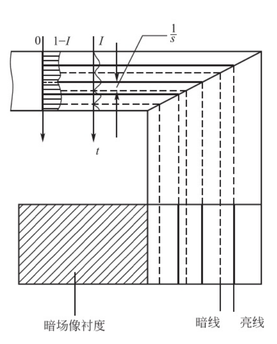


图 7.6　等厚条纹产生原理

（2）弯曲消光。若样品厚度 t=常数，而将样品弯曲使其受到弹性形变，则衍射强度 I 随 s 变化。不妨将式(7-2)改写成

$$I=\frac{\pi^2 t^2}{\xi_g^2}\frac{\sin^2(\pi ts)}{(\pi ts)^2} \tag{7-3}$$

很明显，在 s 的绝对值(s 可为负值)增大时衍射束强度 I_g 也将发生周期性振荡，但其峰值逐渐衰减，振荡周期 $s_g=1/t$。当 $s_g=0$ 时(精确符合布拉格条件)，I_g 最大；$s=\pm n/t$ 时，$I_g=0$；$t=\frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)}{s}$时，$I_g$ 为极大值，但远远小于最大值，如图 7.7 所示，这种现象称为弯曲消光现象。这种现象造成的衬度，一般称为等倾条纹。在衍衬图像中对应于 $s=0$ 的 I 为亮线(暗场)或暗线(明场)，其两旁还有明暗相间的条纹。同一亮线或暗线所对应的样品位置，晶面有相同的位向。图 7.8 显示了弹性形变的晶体薄膜所产生的弯曲消光条纹产生原理，弯曲消光条纹在视场上很容易移动，这是因为热影响以及其他原因使晶体发生倾斜、扭曲，这都可能使 s 变化，即样品上相应于 $s=0$ 的位置发生变化，那么消光条纹的位置将跟着改变。在荧光屏上大幅度地扫动，这一点是在电镜下区分等厚条纹和等倾条纹的主要依据之一。

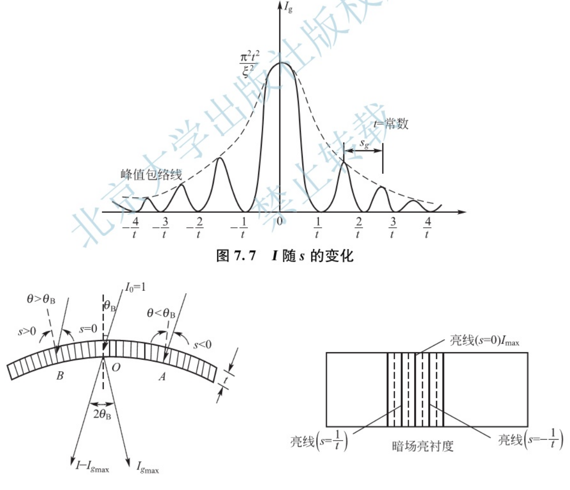


图 7.7　I 随 s 的变化

图 7.8　弯曲消光条纹产生原理

7.2.2　非理想晶体的衍射

1. 堆积层错

堆移层错是晶体中最简单的平面缺陷，表现为一系列平行于薄膜表面（图 7.9)与倾斜

于薄膜表面的规则条纹(图 7.10)。倾斜于薄膜表面的堆积层错与其他的倾斜界面(如晶界等)相似，显示为平行于层错，与上、下表面交线的亮暗相同的条纹。层错条纹在电子显微镜下是否得以显示，与产生衍射的晶面有关。若用平行于层错面的衍射线来成像，层错的衬度将消失。根据这个道理，我们可以测定层错两边原子排列的位移。

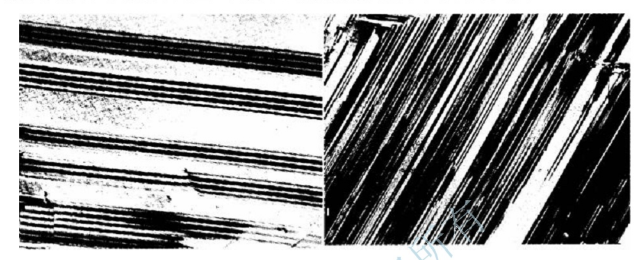


图 7.9　NiTiHf 合金中的层错形态

2. 倾斜晶界

设想晶体内两颗位向不同的晶粒 A 和 B 之间存在倾斜于晶体薄膜表面的界面 PQ，如图 7.11所示。若 B 晶体符合布拉格方程，在暗场像中 B 将有亮的衬度，而 A 则较暗。显然，由于 A 晶粒不符合衍射条件，它对 B 晶粒的衍射强度影响极小，故在电镜图像中，界面 PQ 的衬度特征十分相似于楔形边缘，即为一系列平行于界面与薄膜表面交线的明暗条纹。



图 7.10　倾斜于样品膜面的位错

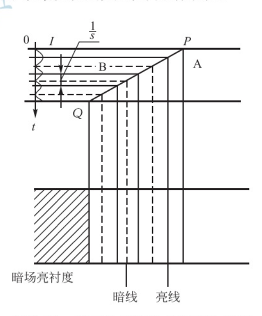


图 7.11　倾斜晶界消光条纹产生原理

3. 孪晶界

若晶体内基体与孪晶之间有倾斜于薄膜晶体表面的界面 PQ，基体晶粒符合布拉格方程，则在暗场像中基体将有亮的衬度，而孪晶较暗，在晶体界面处，同倾斜晶界的情况类似，呈现出两组平行于界面与薄膜表面交线的阴暗条纹，其产生原理如图 7.12 所示。只不过由于孪晶界面常是严格的晶面，而它的厚度消光条纹一般来说比倾斜晶界条纹规则一些。孪晶的

形态不同于层错，孪晶是由黑白衬度相间宽度不等的平行条带构成，相间的相同衬度条带为同一位向，而另一衬度条带为相对称的位向。即是等间距的条纹，同时位向相同，但衬度有所差别。这是区别孪晶与层错的主要依据之一。图 7.13 为单斜 ZrO_2 的孪晶照片。

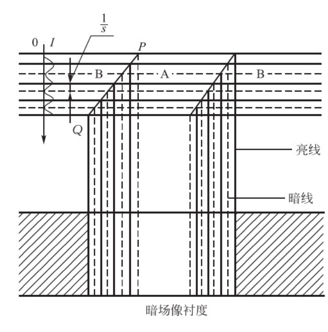


图 7.12　孪晶衍射衬度产生原理

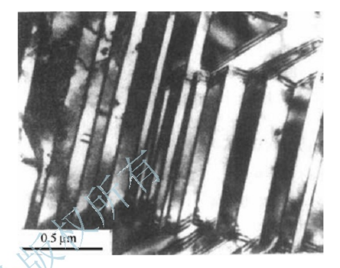


图 7.13　单斜 ZrO_2 的孪晶形貌

4. 位错

位错是一种线缺陷，最简单的有螺型位错和刃型位错两种。这两种位错的共同特点是在位错线两侧发生了方向相反的局部畸变，而畸变的程度随着与位错线的距离增大而减小。若无缺陷的晶体内衍射晶面的原始偏差 $s_0>0$，由于位错的存在，两侧的局部晶面将发生符号相反的附加偏差 s。于是，在发生畸变的这部分晶体内，总有可能在某个位置上 $s_0+s=0$，恰巧精确符合布拉格衍射条件，出现强度为 I_D 的特强衍射束，位错衍衬原理如图 7.14 所示。所以在明场像中，位错是一条稍稍偏离其实际位置的黑线，如图 7.15所示。

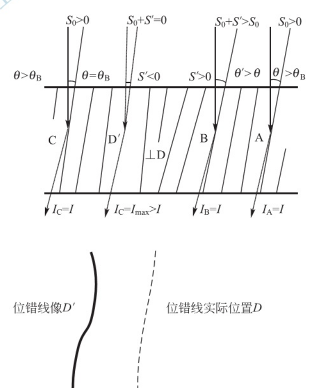
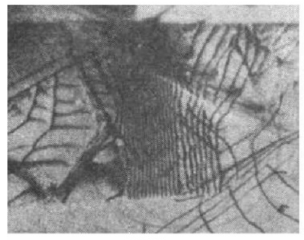
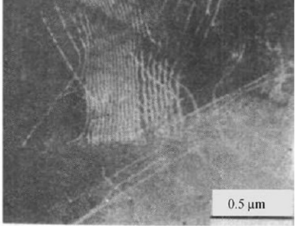


图 7.14　位错衍衬原理

位错线总是出现在它的实际位置的一侧或另一侧，说明其衬度本质上是由位错附近的点阵畸变所产生的，叫做“应变场衬度”。而且，由于附加的偏差 S'，随离开位错中心的距离而逐渐变化，使位错的像总是有一定的宽度(一般 3～10nm 左右)。尽管严格来说，位错是一条几何意义上的线，但用来观察位错的电子显微镜却并不一定具有极高的分辨本领。通常，位错线像偏离实际位置的距离也与像的宽度在同一数量级范围内。


(a) 明场



(b) 暗场

图 7.15　不锈钢的位错线



位错的发现

晶体中的位错是在 20 世纪 30 年代初分别由英国和匈牙利的科学家提出的，用以解释为什么金属的实际强度比理论计算强度小约 1000 倍。二次世界大战后，位错及其他晶体缺陷的理论发展迅速，到了 50 年代中期，刃位错、螺位错、不全位错、扩展位错、Lomer－conttrell 位错、超点阵位错对、位错偶极子、Frank－Read 源等理论均已成熟。但是除了在离子晶体中参杂缀饰(密集在位错线上)及半导体硅中由铜缀饰的以螺位错为轴的螺旋生长轨迹外，还未能得到位错线的更直接的观察结果。1955 年，剑桥大学 Cavendish 实验室晶体学研究组的 Whelan 等用电镜观察电解减薄的铝箔及锤打的金箔时发现亚晶界可能是由位错组成的。不过，他们还不敢肯定这个结论。1956 年，在移去双聚光镜的一个光阑使电子束照射面积增大和试样升温后，Whelan 等观察到位错线在铝箔的{111}面上的运动，后来还观察到在不锈钢薄膜中的位错线的交滑移，不但直接看到位错线，还看到它从一个{111}面上的滑移转到另一个{111}面上去，与理论分析完全一致。眼见为实，位错的存在是确凿无疑的了。这真是一个爆炸性的新闻，在全世界范围内引起震动，竞相开展晶体缺陷的透射电镜研究。一直到六十年代末，这始终是金属与合金的电镜研究热点。Whelan 等五人合著的 *Election Microscopy of Thin Crystals* 一书总结了他们在这方面十年来的研究成就，此书在 1965 年出版后经多次再版和重印，并译成多国文字，被誉为透射电镜显微学方面的“圣经”。这本书是认真从事电子显微学的入门和必读书籍。值得指出的是，这五位作者都因其电镜方面的科研成就而先后被选为英国皇家学会会员(即院士)，可见他们因晶体缺陷的电镜研究而受到的重视和显赫的地位。这也可能算是“学而优则仕”的英国现代版。

资料来源：郭可信．金相学史话(6)：电子显微镜在材料科学中的应用．材料科学与工程，2002，20(1)：5—10

5．第二相粒子

第二相粒子指那些和基体之间处于共格或半共格状态的粒子。它们的存在会使基体晶

格发生畸变，由此就引入了缺陷矢量 R，使产生畸变的晶体部分和不产生畸变的部分之间出现衬度的差别，因此，这类衬度被称为应变场衬度。应变场衬度产生的原因可以用图 7.16 说明。图 7.16 中示出了一个最简单的球形共格粒子，粒子周围基体中晶格的结点原子产生位移，结果使原来的理想晶柱弯曲成弓形，利用运动学基本方程分别计算畸变晶柱底部的衍射强度和理想晶柱(远离球形粒子的基体)的衍射强度，两者必然存在差别。但是，凡通过粒子中心的晶面都没有发生畸变(如图中通过圆心的水平和垂直两个晶面)，如果用这些不畸变晶面作衍射面，则这些晶面上不存在任何缺陷矢量(即 $R=0$，$\alpha=0$)，从而使带有穿过粒子中心晶面的基体部分也不出现缺陷衬度。因晶面畸变的位移量是随着离开粒子中心的距离变大而增加的，因此形成基体应变场衬度。

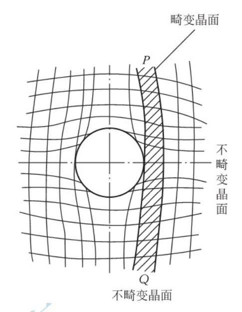


图 7.16 球形粒子造成应变场衬度的原因示意图

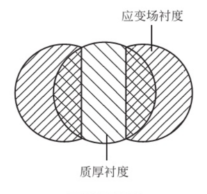
共格是指第二相晶格在各个方向上均与基体相同。我们用错配度来表示晶格畸变程度。

$$m=\frac{\alpha_p-\alpha_m}{\alpha_m} \tag{7-4}$$

其中 α_p 是第二相粒子点阵常数。α_m 是基体的点阵常数。在点阵类型、排列规则相同的前提下，根据点阵常数的异同，共格形式又分为错配度大和错配度小两种情况。前者晶体点阵常数不同，后者则与此相反。

应该指出的是共格第二相粒子的衍衬图像并不是该粒子真正的形状和大小，这是一种因基体畸变而造成的间接衬度。

在进行薄膜衍衬分析时，样品中的第二相粒子不一定都会引起基体晶格的畸变，因此在荧光屏上看到的第二相粒子和基体间的衬度差别主要是下列原因造成的。第一、第二相粒子和基体之间的晶体结构以及位向存在差别，由此造成的衬度。利用第二相提供的衍射斑点作暗场像，可以使第二相粒子变亮。这是电镜分析过程中最常用的验证与鉴别第二相结构和组织形态的方法，即第二相的散射因子和基体不同造成的衬度。如果第二相的散射因子比基体大，则电子束穿过第二相时被散射的几率增大，从而在明场像中第二相变暗。实际上，造成这种衬度的原因和形成质厚衬度的原因相类似。另一方面由于散射因子不同，二者的结构因数也不相同，由此造成了所谓结构因数衬度。图 7.17 则显示了球形共格沉淀相粒子的暗场像。



(a) 成像示意图

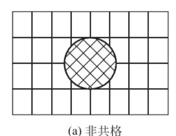


(b) 暗场像

图 7.17 应变场衬度



对于非共格“夹杂物”形式主要是第二相晶格与基体晶格相互不影响，因而它不会引起基体晶格的明显畸变，如图 7.18(a)所示。因此，当我们利用基体的某衍射线成像时，暗场像夹杂物将表现为暗的衬度。这种衬度，主要来源于第二相粒子的晶体结构与位向均不同于基体，这种衬度称为结构因素衬度。若第二相粒子的电子散射截面与基体有足够大的差别的话，也应考虑质厚衬度的作用。而半共格是指第二相粒子某方向与基体相同，另一方向则不然，如图 7.18 (b)所示。


(a) 非共格

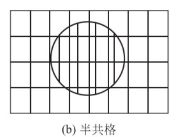

(b) 半共格

图 7.18　第二相粒子的非共格和半共格形式

图 7.19 为立方 c－ZrO_2 时效后期基体上析出正方 t－ZrO_2 的明场像，图 7.20 为时效后期基体上析出正方 t－ZrO_2 的暗场像。

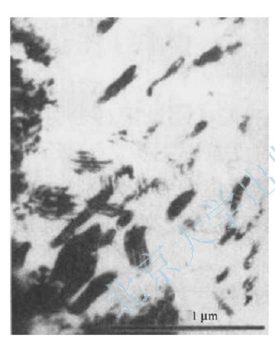
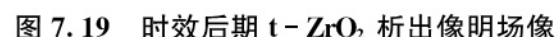



图 7.19　时效后期 t－ZrO_2 析出像明场像

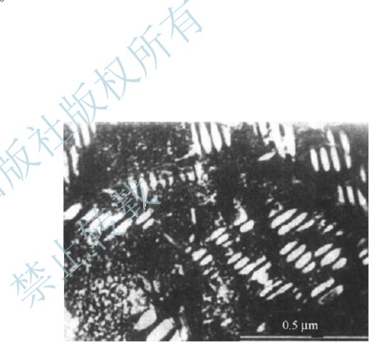
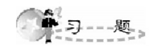


图 7.20　时效后期 t－ZrO_2 析出像暗场像



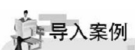
习　题

1. 什么是衍射衬度？
2. 衍射衬度与质厚衬度有什么区别？
3. 画图说明衍射成像原理，并说明什么是明场像、暗场像和中心暗场像？
4. 什么是消光距离？影响晶体消光距离的主要物性参数和外界条件是什么？
5. 说明孪晶与层错的衬度特征，并用各自的衬度形成原理加以解释？

第8章 扫描电子显微镜



知识要点	掌握程度	相关知识
扫描电子显微镜的工作原理	了解电子与固体样品作用产生的信号类型； 熟悉扫描电子显微镜的构造； 掌握扫描电子显微镜的成像原理。	二次电子、背散射电子、扫描电子显微镜的主要结构、电子光学系统。
扫描电子显微镜的性能特点	掌握扫描电子显微镜的性能特点。	扫描电子显微镜的主要特点、分辨率、放大倍数。
扫描电子显微镜的操作	熟悉扫描电子显微镜的样品制备； 掌握扫描电子显微镜的图像调整。	扫描电子显微镜的样品制备、图像调整技术要求。
扫描电子显微镜的应用	掌握扫描电子显微镜的形貌衬度、成分衬度原理及其典型应用。	二次电子形貌衬度、背散射电子成分衬度。



导入案例

材料经过高倍放大之后的微观结构与宏观形貌同样丰富多彩，但是材料的微观结构与人类肉眼所观察到的宏观特征存在着很大的区别，更为重要的一点是，材料的微观结构特征直接影响着材料的使用性能。随着科学技术的发展，材料的微观结构分析手段不断丰富，新型仪器设备不断出现，种类极其繁多，其中扫描电子显微镜是材料微观分析的最常用方法之一，它的发明实现了人类对于材料微观世界的深入认知，极大地提升了材料学科的发展速度。

随着计算机、信息数字化技术的发展，扫描电子显微镜被广泛地应用于材料科学(金属材料、非金属材料、纳米材料)、冶金、化学、生物、医学、半导体制造、微电路检测等各个研究领域，促进了各有关学科领域的发展。例如：高分辨率扫描电子显微镜可以观察纳米材料的微观组织结构(图 8.0)。纳米材料的颗粒或微晶尺寸在 0.1～100nm 范围内，纳米材料具有许多与晶体和非晶态不同的、独特的物理化学性质，有着广阔的发展前景。1935 年克诺尔提出了扫描电子显微镜的工作原理，并设计了简单的实验装置。



图 8.0　高分辨率扫描电子显微境下的微观组织结构

1935 年克诺尔提出了扫描电子显微镜的工作原理，并设计了简单的实验装置，1938 年阿登纳制成第一台扫描电子显微镜。经数十年的发展，扫描电子显微镜在数量和普及程度上均已超过了透射电子显微镜。扫描电子显微镜具有制样简单、放大倍数可调范围宽、图像分辨率高、景深大等特点。

扫描电子显微镜的成像原理和透射电子显微镜完全不同。它不用电磁透镜放大成像，而是以类似电视摄影显像的方式，利用细聚焦电子束在样品表面扫描时激发出来的各种物理信号来调制成像的。新式扫描电子显微镜二次电子像的分辨率已达到 3～4nm，放大倍数可从数倍原位放大到 20 万倍左右。由于扫描电子显微镜的景深远比光学显微镜大，可以用它进行显微断口分析。用扫描电子显微镜观察断口时，样品不必复制，可直接进行观察，这给分析带来极大的方便。因此，目前显微断口的分析工作大都是用扫描电子显微镜来完成的。

由于电子枪的效率不断提高，使扫描电子显微镜样品室附近的空间增大，可以装入更多的探测器。因此，目前的扫描电子显微镜不只是分析形貌，还可以和其他分析仪器相组合，使人们能在同一台仪器上进行形貌、微区成分和晶体结构等多种微观组织结构信息的同位分析。

8.1　电子束与固体样品作用时产生的信号

当高能量电子束沿着一定方向入射到固体样品时，入射电子与样品物质发生强烈的相互作用，并在相互作用区域中激发出反应样品性质的物理信息。扫描电子显微镜、电子探针及其他相关的显微分析仪器通过检测这些信息实现样品的微观形貌、微区成分及结构等方面的分析。高能电子束入射固体样品后，经过多次弹性散射和非弹性散射后，将产生多种电子信号与电磁波信号，如背散射电子、二次电子、吸收电子、透射电子、特征X射线及俄歇电子等。图8.1所示为具有一定能量的电子束轰击样品时产生的各种信号。

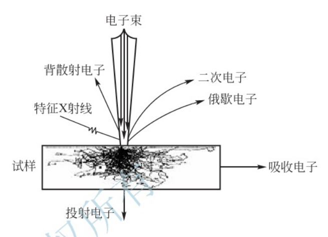


图8.1　电子束与固体样品作用时产生的信号

(1) 背散射电子

背散射电子是被固体样品中的原子核反弹回来的一部分入射电子，约占入射电子总数的30%，它主要由两部分组成，弹性背散射电子和非弹性背散射电子。弹性背散射电子是指被样品中原子核反弹回来的，散射角大于90°的那些入射电子，它们只改变了运动方向，其能量没有损失(或基本上没有损失)，弹性背散射电子的能量基本上等于入射电子的初始能量。非弹性背散射电子是入射电子与样品原子核及核外电子撞击后发生多次各种非弹性散射，不仅方向改变，能量也有不同程度的损失。如果部分电子经多次散射后仍能反弹出样品表面，这就形成非弹性背散射电子。由于非弹性背散射电子遭遇散射的次数不同，所以能量损失也不相同，因此非弹性背散射电子的能量分布范围很宽，从数十电子伏直到初始电子能量。

虽然非弹性背散射电子的能量分布范围宽，但是弹性背散射电子远比非弹性背散射电子所占的份额多，因此在电子显微分析仪器中利用的背散射电子信号通常是指那些能量较高，其中主要是能量等于或接近于入射电子初始能量的弹性背散射电子。

背散射电子来自样品表层几百纳米的深度范围，背散射电子的产额对于样品的原子序数非常敏感，当入射电子垂直入射时，背散射电子的产额通常随着原子序数的增加而上升，尤其是在低原子序数区域的这种变化趋势更加明显。所以背散射电子不仅能用作形貌分析，而且还可以用于显示样品微区成分特征，进行成分分析。

(2) 二次电子

当样品原子的核外电子受到入射电子激发获得大于临界电离的能量后，脱离原子核的束缚，成为自由电子，其中，那些处在接近于样品表层而且能量大于材料逸出功的自由电子离开样品表面成为真空中的自由电子，即二次电子。由于原子核和外层价电子间的结合能很小(对于金属来说，一般为10eV左右)，而内层电子的结合能与之相比很高，因此外层的电子比较容易和原子脱离，使原子电离。一个能量很高的入射电子射入样品时，可以产生许多自由电子，这些自由电子中90%是来自样品原子外层的价电子。



二次电子的能量较低，一般都不超过 8×10^{-19}J(50eV)。大部分二次电子只有几个电子伏。利用二次电子收集器收集二次电子时，往往将极少量低能量的非弹性背散射电子一起收集进去，事实上这两者是无法区分的。

二次电子对样品的表面形貌十分敏感，一般都是在表层 5～10nm 深度范围内发射出来，因此，二次电子是研究样品表面形貌的有效工具。但是二次电子的产额和原子序数之间没有明显的依赖关系，所以不能用它来进行成分分析。

(3) 吸收电子

入射电子进入比较厚的样品后，经多次非弹性散射能量损失而殆尽(假定样品有足够的厚度没有透射电子产生)，这部分电子既不能穿透样品，也不能逸出样品，从而成为吸收电子。如果利用一个高灵敏度的电流表检测样品对地的电流信号，这就是吸收电子电流信号。

假定入射电子电流强度为 i_0，背散射电子流强度为 i_b，二次电子流强度为 i_s，则吸收电子产生的电流强度为 $i_a=i_0-(i_b+i_s)$。由此可见，入射电子束和样品作用后，若逸出表面的背散射电子和二次电子数量越少，则吸收电子信号强度越大。若把吸收电子信号调制成图像，则它的衬度恰好和二次电子或背散射电子信号调制的图像衬度相反。

当电子束入射到一个多元素的样品表面时，由于二次电子产额基本上是相同(仅与形貌有关)，因此背散射电子较多的区域(原子序数大)吸收电子的数量就较少，反之亦然。因此，吸收电子能产生原子序数衬度，同样也可以用来进行定性的微区成分分析，但是图像的衬度与背散射像黑白相反。

(4) 透射电子

如果被测样品很薄，其厚度小于入射电子的有效穿透深度，那么就会有一部分入射电子穿过薄样品而成为透射电子。这里所指的透射电子是由直径很小(小于 10nm)的高能电子束照射薄样品时产生的，因此，透射电子信号的强度取决于微区的厚度、成分和晶体结构。透射电子中除了有能量和入射电子相当的弹性散射电子外，还有各种不同能量损失的非弹性散射电子，其中有些遭受特征能量损失 ΔE 的非弹性散射电子(即特征能量损失电子)和分析区域的成分有关，因此，可以利用特征能量损失电子配合电子能量分析器来进行微区成分分析。

(5) 特征 X 射线

当样品原子的内层电子被入射电子激发或电离时，原子就会处于能量较高的激发状态，此时外层电子将向内层跃迁以填补内层电子的空缺，并以辐射特征 X 射线光子或发射俄歇电子的方式释放多余能量，使原子趋于稳定状态。

特征 X 射线是在能级跃迁过程中直接释放的具有特征能量和波长的一种电磁波，其能量和波长取决于跃迁前后的能级差，而能级差只与原子序数(元素)有关。由于每一种元素的特征 X 射线具有自身的特征能量和特征波长，如果我们用 X 射线探测器测到了样品微区中存在某一种特征波长，就可以判定这个微区中存在着相应的元素。特征 X 射线是进行微区成分分析的非常重要的信息。

(6) 俄歇电子

在入射电子激发样品的特征 X 射线过程中，如果在原子内层电子能级跃迁过程中释放出来的能量并不以 X 射线的形式发射出去，而是用这部分能量把空位层内的另一个电子发射出去(或使空位层的外层电子发射出去)，这个被电离出来的电子称为俄歇电子。

与特征 X 射线的能量一样，俄歇电子的能量与其发生过程相关的原子壳层能级有关，

每一种原子都有自己的特征壳层能量，所以俄歇电子能量也存在特征值。俄歇电子的能量很低，一般位于 $8\times10^{-19}\sim240\times10^{-19}$J(50～1500eV)范围内。

俄歇电子的平均自由程很小(1nm 左右)，因此在较深区域中产生的俄歇电子在向表层运动时必然会因碰撞而损失能量，使之失去了具有特征能量的特点，而只有在距离表面层1nm 左右范围内(即几个原子层厚度)逸出的俄歇电子才具备特征能量，因此俄歇电子是适用于表面层成分分析的另一种重要信号。

除以上的各种信号外，高能电子束与样品作用后还会产生例如阴极荧光、电子束感生效应等信号。阴极荧光产生的物理过程对于杂质和缺陷的特征非常敏感，因此，可以用于检测样品杂质和缺陷，鉴定杂质、缺陷的分布。电子束感生效应反映了在电子束的作用下半导体材料的导电性变化，可以检测少数载流子的扩散寿命，因此可作为研究半导体材料和固体电路的有效物理信息。

8.2 扫描电子显微镜的构造和工作原理

8.2.1 扫描电子显微镜的工作原理

在高电压作用下，由热阴极电子枪发射能量为5～35eV 的电子经过阴极、栅极、阳极之间的电场聚焦、加速，在栅极与阳极之间形成高能量的电子束斑。在电磁透镜的作用下使电子束斑成为具有一定能量、束流强度和束斑直径的微细电子束，在扫描线圈的驱动下，在试样表面以一定时间、空间顺序做栅网式扫描。聚焦电子束与试样相互作用，在试样上激发出各种物理信号，信号的强度与试样的表面特征(形貌、成分、结构等)相关，试样表面不同的特征信号经过检测、放大、成像，用于各种微观分析。

8.2.2 扫描电子显微镜的构造

扫描电子显微镜一般由电子光学系统，信号收集处理、图像显示和记录系统，真空系统三个基本部分组成。下面介绍其主要部分的组成与作用，图 8.2 为扫描电子显微镜工作原理示意图。

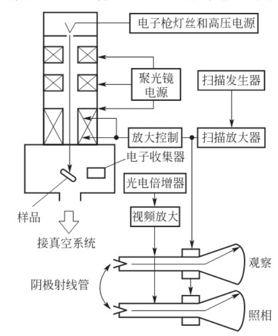


图 8.2 扫描电子显微镜构造示意图

1. 电子光学系统(镜筒)

电子光学系统包括电子枪、电磁透镜、扫描线圈和样品室。

1) 电子枪

为了获得较高的信号强度和扫描图像质量，对于电子枪的要求是发射电子束应具有较高的亮度和尽可能小的束斑直径。常用的电子枪有三种形式，钨灯丝热阴极电子枪、六硼化镧热阴极电子枪和场发射电子枪，其性能如表 8-1 所示。

表 8-1　几种类型电子枪性能

性能 / 电子枪类型	钨灯丝热阴极电子枪	六硼化镧热阴极电子枪	场发射电子枪
功函数 Φ	4.5eV	2.4eV	4.5eV
温度 T	2700K	1700K	300K
电流密度 J	5×10^4 A/cm^2	1×10^6 A/cm^2	1×10^{10} A/cm^2
亮度(A/cm^2 · sr)	$10^4\sim10^5$	$10^5\sim10^6$	$10^7\sim10^8$
电子源直径(μm)	20～50	1～10	0.01～0.1
寿命(h)	≈50	≈500	≈5000
真空度(Pa)	10^{-2}	10^{-4}	$10^{-7}\sim10^{-8}$

热阴极电子枪由阴极(灯丝)、栅极(栅极冒)及阳极(平板)三级组成。阴极是用 Φ0.12mm 的钨丝制成“V”型，尖端曲率半径为 100μm，接负高压，栅极冒接负偏压，阳极接地。工作原理是依靠电流加热灯丝，使灯丝发射发射热电子，并经过阳极与灯丝之间的强电场加速获得高能电子束，其中栅极冒的作用是利用负电场聚焦电子束，如图 8.3 所示。钨灯丝与六硼化镧灯丝属于热阴极电子枪，其中钨灯丝作为热发射电子枪的优点是价格便宜，仪器的真空度要求不高，但是由于钨灯丝的发射效率低，电子束的亮度不高，若提高亮度，需要增大发射截面，仪器的分辨率降低。

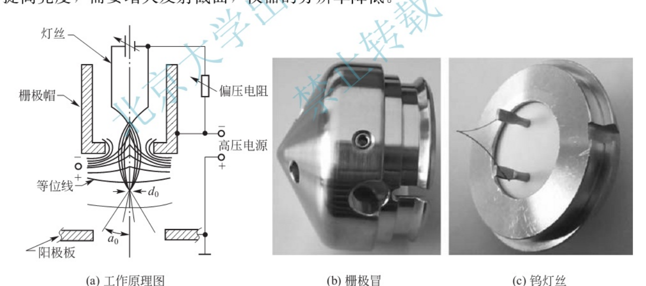
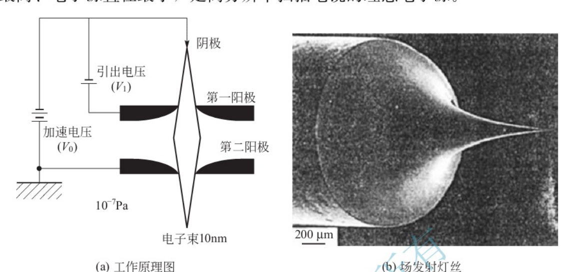


图 8.3　热阴极电子枪

六硼化镧热阴极电子枪的亮度和电子源直径等性能优于钨灯丝。六硼化镧作为阴极材料，其功函数低于金属钨，发射率高于金属钨，因此亮度更高。此外，六硼化镧的曲率半径可以加工至 Φ10～20μm，因此相同束流时获得比钨阴极更亮更细的电子源，进而提高了仪器的分辨率。

场发射电子枪也叫冷发射电子枪，如图 8.4 所示，它是利用阴极与第一阳极之间的电压在曲率半径很小的阴极尖端附近形成的强电场使阴极尖端发射电子。在第二阳极几十千伏或几百千伏正电势的作用下，阴极尖端发射的电子被加速到足够高的能量，以获得短波

长的入射电子束，并被汇聚在第二阳极孔的下方(即场发射电子枪第一交叉点位置)，直径小至100nm。经过聚光镜缩小聚焦，在样品表面获得3～5nm的电子束斑。场发射电子枪的亮度最高、电子源直径最小，是高分辨率扫描电镜的理想电子源。



(a) 工作原理图 (b) 场发射灯丝

图 8.4 场发射电子枪

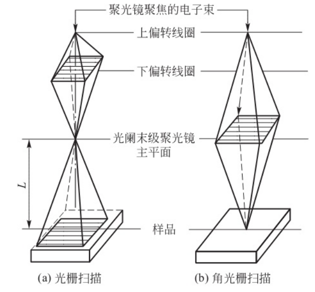
2）电磁透镜

扫描电子显微镜的电磁透镜一般由第一聚光镜、第二聚光镜和末级聚光镜(物镜)三级电磁透镜组成。电磁透镜的功能是将电子枪的束斑(虚光源)逐级聚焦缩小，使原来直径约为50μm的束斑缩小为极细小电子束。前两个聚光镜是强磁透镜，可把电子束光斑缩小，末级透镜(习惯上称之为物镜)是弱磁透镜，具有较长的焦距，其作用是使样品室和透镜之间留有一定的空间，以便装入各种信号探测器。扫描电子显微镜中照射到样品上的电子束直径越小，成像就单元越小，因此相应的扫描电子显微镜的分辨率越高。采用普通热阴极电子枪时，扫描电子束的束径可达到6nm左右，六硼化镧阴极和场发射电子枪的电子束束径可以进一步缩小。

每一级电磁透镜上安装有光阑，其中第一、第二级透镜通常是固定光阑，作用是挡掉污染电子光学系统的无意义电子。物镜上的光阑也称为末级光阑，位于上下极靴之间磁场的最强处，它不仅具有与固定光阑相同的作用，同时具有将入射电子束限制在相当小的张角内(一般为10^{-3} rad)的作用，从而减少球差的影响。物镜光阑又称为可动光阑，其上有四个不同尺寸的光阑孔，一般为Φ100μm、Φ200μm、Φ300μm、Φ400μm，根据需要选择不同尺寸光阑孔，提高束流强度或增大景深，从而改善图像质量。

3）扫描线圈

扫描线圈的作用是使电子束偏转，并在样品表面做有规则的扫描动作，电子束在样品上的扫描动作和显像管上的扫描动作保持严格同步。图8.5示出电子束在样品表面进行扫描的两种方式。进行形貌分析时都采用光栅扫描方式，见图8.5(a)。当电子束进入上偏转线圈



(a) 光栅扫描 (b) 角光栅扫描

图 8.5 电子束在样品表面的扫描方式

时，方向发生转折，随后又由下偏转线圈使它的方向发生第二次转折。发生二次偏转的电子束通过末级透镜的光心射到样品表面。在电子束偏转的同时还带有一个逐行扫描动作，电子束在上下偏转线圈的作用下，在样品表面扫描出方形区域，相应地在样品上也画出一帧比例图像。样品上各点受到电子束轰击时发出的信号可由信号探测器接收，并通过显示系统在显像管荧光屏上按强度描绘出来。如果电子束经上偏转线圈转折后未经下偏转线圈改变方向，而直接由末级透镜折射到入射点位置，这种扫描方式称为角光栅扫描或摇摆扫描，见图 8.5(b)。入射束被上偏转线圈转动的角度越大，则电子束在入射点上摆动的角度也越大。

4）样品室

样品室内除放置样品外，还安置信号探测器。各种不同信号的收集和相应检测器的安放位置有很大的关系，如果安置不当，则有可能收集不到信号或收到的信号很弱，从而影响分析精度。

样品台本身是一个复杂而精密的组件，它应能夹持一定尺寸的样品，并能使样品作平移、倾斜和转动等运动，以利于对样品上每一特定位置进行各种分析。但是每种扫描电子显微镜仪器的样品台的最大倾斜角度不同，若倾斜角度大于规定的要求，则有可能损伤探测器，如日本电子公司生产的 JSM－6510 型扫描电子显微镜的样品台最大倾斜角度为 ±10°，如图 8.6 所示。



图 8.6 扫描电子显微镜的样品室

目前，扫描电子显微镜的样品室还可以作为一个微型试验室，它带有多种附件，可使样品在样品台上加热、冷却和进行机械性能试验(如拉伸和疲劳)。

2. 信号收集和图像显示系统

二次电子、背散射电子和透射电子的信号都可采用闪烁计数器来进行检测。闪烁计数器由闪烁体、光导体和光电倍增器组成，如图 8.7 所示。闪烁计数器检测二次电子信号时，位于样品方。闪烁体一端加工成半球形，另一端与光导管相接，并在半球形的接收端上喷镀一层几十纳米(0.07μm 左右)铝膜作为反光层，即可阻挡杂散光的干扰，又可作为正高压电极，另外闪烁计数器前端的栅网上加 250～500V 正偏压，吸引二次电子，增大检测有效立体角。当二次电子不断撞击闪烁体上的荧光粉发光，产生光子，使二次电子转化为光信号，经光导管送入光电倍增器，光信号放大，又再转化成电流信号输出，电流信号

经视频放大器放大后就成为调制信号。由于镜筒中的电子束和显像管中电子束是同步扫描的，而荧光屏上每一点的亮度是根据样品上被激发出来的信号强度来调制的，因此样品上各点的状态各不相同，所以接收到的信号也不相同，因此可以在显像管上看到一幅反映试样各点状态的扫描电子显微图像。

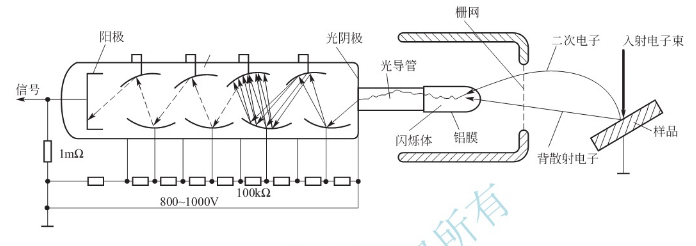


图 8.7　电子检测器

利用闪烁计数器检测背散射电子信号时，需要在栅网上施加50V的负偏压，以阻止二次电子进到检测器，但是这种检测器检测背散射电子时存在缺陷，因此检测背散射电子信号多采用半导体探测器或罗宾逊探头。

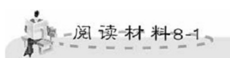
检测透射电子信号时，闪烁计数器位于样品下方。

3. 真空系统

扫描电子显微镜的电子光学系统要求镜筒内的真空度达到一定要求。一般情况下，如果真空度为 $1.33\times10^{-3}\sim1.33\times10^{-2}$ Pa($10^{-5}\sim10^{-4}$ mmHg)时，不仅可以保证电子束无碰撞地正常运行，同时可以防止样品的污染。如果真空度不足，电子光学系统无法成像，此外样品被严重污染，同时还会出现灯丝寿命下降，极间放电等问题。图 8.8 为日本电子公司的 JSM6510 型扫描电镜外观图。



图 8.8　JSM6510 型扫描电镜外观图



热电子发射

1883年，爱迪生首先发现了热电子发射，因此又称爱迪生效应，即加热金属使其中的大量电子克服金属表面势垒而逸出的现象。金属内部的自由电子作无规则的热运动，其运动速率存在一定的分布范围。金属表面存在着阻碍电子逃脱出去的作用力，因此电子逸出金属表面需要克服阻力做功，这个功称为逸出功。在室温下，只有极少量电子的动能超过逸出功，从金属表面逸出的电子微乎其微。一般当金属温度上升到1000℃以上时，动能超过逸出功的电子数目急剧增多，大量电子由金属中逸出，这就是热电子发射。如果金属表面无外加电场作用，逸出的热电子在金属表面附近堆积，成为空间电荷，它将阻止热电子继续发射。通常以发射热电子的金属丝为阴极，另一金属板为阳极，并且他们之间施加电压，使热电子在电场作用下从阴极到达阳极，这样不断发射，不断流动，形成电流。许多电真空器件的阴极就是依靠热电子发射而工作的。由于热电子发射取决于材料的逸出功及其温度，因此应该选用熔点高而逸出功低的材料来做阴极，例如：金属钨、钽等。

除热电子发射外，其他能够形成电子发射的方式还包括：通过电子流或离子流轰击金属表面产生电子发射现象，即二次电子发射，利用外加强电场引起电子发射的称为场效发射，通过光照射金属表面引起电子发射的称为光电发射。各种电子发射都有其特殊的应用领域。

8.3 扫描电子显微镜的特点及主要性能

8.3.1 扫描电子显微镜的特点

扫描电子显微镜的特点如下。

(1) 具有较高的分辨率，一般为2～6nm，最高可达0.5nm。

(2) 景深大，是光学显微镜的300倍，适用于粗糙表面和断口的分析观察；图像富有立体感、真实感，易于识别和解释。

(3) 放大倍数变化范围大，一般为15～200000倍，最大可达10～1000000倍，对于多相组成的非均匀材料便于在低倍下的普查和高倍下的观察分析。

(4) 可以观察直径为0～30mm的大块试样(在半导体工业可以观察更大直径)，制样方法简单。

(5) 对试样的电子损伤小，扫描电子显微镜的电子束流为10^{-10}～10^{-12}，直径小(3到几十纳米)、能量小；且在试样上扫描并不固定照射，损伤小，对高分子材料有利。

(6) 保真性高，相对于透射电子显微镜的复型试样，扫描电子显微镜可以直接观察，无假象。

(7) 可以通过电子学方法有效地控制和改善图像的质量。如通过调制可改善图像反差的宽容度，使图像各部分亮暗适中。采用双放大倍数装置或图像选择器，可在荧光屏上同时观察不同放大倍数的图像或不同形式的图像。

(8) 可进行多种功能的分析。与X射线谱仪配接，可在观察形貌的同时进行微区成分分析；配有光学显微镜和单色仪等附件时，可观察阴极荧光图像和进行阴极荧光光谱分析等。

(9) 可使用加热、冷却和拉伸等样品台进行动态试样，观察在不同环境条件下的相变及形态变化等。

8.3.2 分辨率

扫描电子显微镜的分辨率是指在已知放大倍数(一般在10万倍)的条件下，通过测定图像中两个颗粒(或区域)之间的最小距离除以放大倍数所得数值。目前商品生产的扫描电子显微镜二次电子像的分辨率已优于5nm，如日立公司的S-570型扫描电子显微镜的分辨率为3.5nm，而YOPCON公司的OSM-720型扫描电子显微镜的分辨率为0.9nm。

当某些条件相同时(如磁场、信号噪声比及机械振动等)，扫描电子束的束斑直径大小、检测信号的类型、入射电子束在样品中的扩展效应和检测区域的原子序数是影响扫描电子显微镜的分辨率的主要因素。

1. 检测信号的类型

扫描电子显微镜分辨率的高低和检测信号的种类有关，原因主要与检测信号本身的能量和信号作用区域范围有关，利用图8.9所示的电子束与样品表面相互作用区域可以说明不同检测信号对于分辨率影响的原因。表8-2列出了扫描电子显微镜主要信号的成像分辨率。

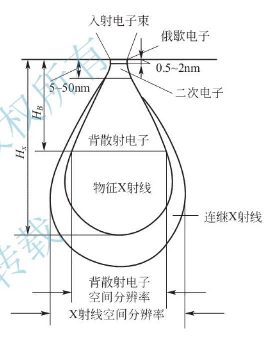


图8.9 滴状作用体积

表8-2 各种信号成像的分辨率(nm)

信号	二次电子	背散射电子	吸收电子	特征X射线	俄歇电子
分辨率	5～10	50～200	100～1000	100～1000	5～10

通过表8-2可以发现，二次电子和俄歇电子的分辨率较高，而特征X射线调制成显微图像的分辨率最低。电子束进入轻元素样品表面后形成一个滴状作用体积范围，入射电子束在被样品吸收或散射出样品表面之前将在这个体积中活动。

以俄歇电子和二次电子为调制信号，由于这两种信号的本身能量较低，在固体样品中的平均自由程很短，因此，样品表面激发俄歇电子的厚度约为0.5～2nm，激发二次电子的层深为5～10nm，如图8.9所示。在理想情况下，这个深度范围内，入射电子束无法横向扩展，因此，俄歇电子和二次电子的分辨率与入射电子束斑直径相当，束斑直径即为一个成像检测单元(像点)的大小，所以这两种电子的分辨率就相当于束斑的直径。

背散射电子绝大部分能量较高(接近于入射电子能量)，并且产生在样品较深的区域。当高能量的入射电子束进入样品较深区域时，其横向扩展的范围增大，这个区域范围远远

大于入射电子束斑的尺寸。这个横向扩展后的作用体积大小成为背散射电子的成像单元，因此，背散射电子像的空间分辨率比二次电子像低很多，一般为50～200nm。

吸收电子、X射线等信号均来自于整个电子束散射区域，因此，调制成像的分辨率比较低，一般在100～1000nm以上。

通常所说的扫描电子显微镜的分辨率为二次电子像的分辨率，原因是二次电子(或俄歇电子)信号的分辨率最高。

2. 扫描电子束的束斑直径大小

电子束斑直径越细，扫描电子显微镜的分辨能力越强。但扫描电子显微镜的分辨率一定低于电子束斑直径的大小，原因是电子束轰击样品表面，产生散射，形成大于束斑直径的作用区域。电子束斑直径的大小主要取决于电子光学系统，尤其是电子枪的类型和性能。钨灯丝电子枪的SEM分辨率为3.5～6nm，六硼化镧电子枪的分辨率为3nm，场发射电子枪的分辨率一般为1nm，最高可以达到0.5nm。

3. 入射电子束在样品中的扩展效应

当高能电子束入射样品后，在样品内产生散射，形成一个相互作用区域。轻元素样品为“梨”型区域，重元素为“半球”型区域，但是其范围远远大于电子束束斑直径，如果利用检测作用区域内的信号调制成像，那么其分辨率一定大于电子束束斑直径尺寸。对于重元素样品而言，电子束进入样品表面后立即横向扩展，即使电子束的束斑细小，也不能达到较高的分辨率，并且二次电子的分辨率和背散射电子的分辨率之间无明显的差别。

8.3.3 放大倍数

扫描电子显微镜的放大倍数在光学显微镜与透射电镜之间，即可以从几倍连续调节到几十万倍。当入射电子束作为光栅扫描时，如果电子束在样品表面扫描的幅度为A_s，荧光屏上阴极射线同步扫描的幅度为A_c，则A_c和A_s的比值即扫描电子显微镜的放大倍数为

$$M=\frac{A_c}{A_s} \tag{8-1}$$

由于扫描电子显微镜的荧光屏尺寸是固定不变的，因此我们减小镜筒中电子束的扫描幅度，即改变电子束偏转角度的扫描线圈的电流，可以得到较高的放大倍数。相反，增加扫描幅度，则放大倍数就减小。目前，普通扫描电镜的放大倍率为20倍至20万倍，场发射扫描电子显微镜的放大倍数最高，一般可以达到60万倍至80万倍，最高为2×10^6倍。

8.3.4 景深

扫描电子显微镜的一个特点是景深大，图像富有很强的立体感。1000倍下景深最大为100μm，尤其适合断口等粗糙表面的观察和成像。景深D与扫描电镜的分辨率d_0(电子束斑直径)及电子束的发散角(孔径角)α的关系为

$$D=\frac{d_0}{\tan\alpha}\approx\frac{0.2\text{mm}}{\alpha M} \tag{8-2}$$

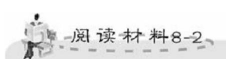
式中，M 为放大倍数。

当电子束的束斑大小固定时，减少孔径角或缩小放大倍率可以增大景深。当放大倍率和电子束的束斑一定时，孔径角 α 是唯一可调节参数，孔径角定义如下：

$$\alpha=\frac{R}{WD} \tag{8-3}$$

式中，R 为末级光栅半径，WD 为工作距离，是指样品成像表面到物镜的距离(等于清晰成像时物镜焦距)。

对于起伏较大的粗糙样品表面，应该选择扫描电镜的孔径最小的末级光栅和最长的工作距离，进而得到最大的景深。



电子显微镜的发展历程

1923 年，法国科学家 Louis de Broglie 发现，微观粒子本身除具有粒子性以外还具有波动性。他指出不仅光具有波粒二象性，一切电磁波和微观运动物质(电子、质子等)也都具有波粒二象性。电磁波在空间的传播是一个电场与磁场交替转换向前传递的过程。电子在高速运动时，其波长远比光波要短得多，于是人们就想到是不是可以用电子束代替光波来实现成像?

1926 年，德国物理学家 H. Busch 提出了关于电子在磁场中的运动理论。他指出：具有轴对称性的磁场对电子束来说起着透镜的作用。从理论上设想了可以利用磁场作为电子透镜，达到使电子束会聚或发散的目的。

有了上述两方面的理论，1932 年，德国柏林工科大学高压实验室的 M. Knoll 和 E. Ruska 研制成功了第 1 台实验室电子显微镜，这是后来透射式电子显微镜(*Transmission Electron Microscope*，TEM)的雏形。其加速电压为 70kV，放大率仅 12 倍。尽管这样的放大率还微不足道，但它有力地证明了使用电子束和电磁透镜可形成与光学影像相似的电子影像。这为以后电子显微镜的制造研究和提高奠定了基础。

1933 年，E. Ruska 用电镜获得了金箔和纤维的 1 万倍的放大像。至此，电镜的放大率已超过了光镜。但是对于显微镜有着决定意义的分辨率，电镜这时还只是刚刚达到光镜的水平。1937 年，柏林工业大学的 Klaus 和 Mill 继承了 Ruska 的工作，拍出了第 1 张细菌和胶体的照片，获得了 25nm 的分辨率，从而使电镜完成了超越光镜性能的这一丰功伟绩。

1939 年，E. Ruska 在德国的 Siemens 公司制成了分辨率优于 10nm 的第 1 台商品电镜。由于 E. Ruska 在电子光学和设计第 1 台透射电镜方面的开拓性工作被誉为“本世纪最重要的发现之一”，而荣获 1986 年诺贝尔物理学奖。

扫描电镜(*scanning electron microscope*，SEM)作为商品出现则较晚，早在 1935 年，Knoll 在设计透射电镜的同时，提出了扫描电镜的原理及设计思想。1938 年英国剑桥大学首次试制成功扫描电镜。但由于分辨率很差、照相时间过长，因此没有立即进入实用阶段，至 1965 年英国剑桥科学仪器有限公司开始生产商品扫描电镜。80 年代后扫描电镜的制造技术和成像性能提高很快。

8.4 扫描电子显微镜样品制备和调整

8.4.1 扫描电子显微镜样品的制备

1. 对试样的要求

试样的要求基本上与光学显微镜制样方法相同，扫描电子显微镜的试样可以是块状或粉末颗粒，要求在真空中稳定。含有水分的试样应先烘干除去水分，表面受到污染的试样，要在不破坏试样表面结构的前提下进行适当的清洗，然后烘干。新断开的断口或断面，一般不需要进行处理，以免破坏断口或表面的结构状态。有些试样的表面，断口需要进行适当的浸蚀，才能暴露某些结构细节，则在浸蚀后应将表面或断口清洗干净，然后烘干。对磁性试样要预先去磁，以免观察时电子束受到磁场的影响。试样大小要适合仪器专用样品座的尺寸。

扫描电子显微镜对于被观察样品的表面性质有如下要求：

（1）导电性好，防止表面积累电荷而影响成像质量；

（2）具有抗热辐射损伤的能力，在高能电子轰击下不分解、变形；

（3）具有高的二次电子系数和背散射电子系数，进而保证图像良好的信噪比。

1）块状试样

对于块状导电材料的制备简单，要求大小适合仪器专用样品座的尺寸，利用导电胶把试样黏结在样品座上即可观察。非导电或导电性较差的材料，首先需要在材料表面形成一层导电膜，防止电荷积累影响图像质量及试样的热损伤。

2）粉末试样

粉末样品需要黏结在样品座上，黏结的方法是首先将导电胶或双面胶纸黏结在样品座上，将粉末试样均匀地撒在导电胶上面，然后利用洗耳球吹去未黏住的粉末。也可以将粉末制备成悬浮液，滴在样品座上，待溶剂挥发，粉末就附着在样品座上，然后镀导电膜，即可进行扫描电子显微镜观察。

3）镀膜

为了改善样品的导电性，需要在样品表面镀膜处理，镀膜的金属有金、铂、银等重金属。其中，金的熔点较低，易蒸发；与通常的加热器不反应；二次电子和背散射电子的发射率高。因此，金是最常使用的镀膜材料。此外，背散射电子像观察分析时，碳、铝或其他原子序数较小的材料作为镀膜材料更适合。

镀膜的方法有两种，一是真空镀膜，另一种是离子溅射镀膜。离子溅射镀膜与真空镀膜相比，其主要优点是：

（1）装置结构简单，使用方便，溅射一次只需几分钟，而真空镀膜则要半个小时以上。

（2）消耗贵金属少，每次仅约几毫克。

（3）对同一种镀膜材料，离子溅射镀膜质量好，能形成颗粒更细、更致密、更均匀、附着力更强的膜。

8.4.2 扫描电子显微镜的调整

1. 加速电压的选择

扫描电子显微镜的分辨率随加速电压增大而提高，但其衬度随电压增大反而减低，并且加速电压过高造成样品表面污染严重，所以一般在20kV下进行初步观察，而后根据不同的目的选择不同的电压值。

2. 聚光镜电流的选择

聚光镜电流越大，扫描电镜的放大倍数越高。同时，聚光镜电流越大，电子束斑越小，扫描电镜的分辨率也越高。

3. 光阑的选择

光阑孔一般是400μm、300μm、200μm和100μm四档，光阑孔径越小，景深越大，分辨率也越高，但电子束斑减小。因此，一般二次电子像选用300μm或200μm的光阑。

4. 聚焦调节

聚焦准确才能获得清晰的图像。聚焦分粗调，细调两步。由于扫描电镜景深大、聚焦长，所以一般采用高于所需倍数的2至3倍条件进行聚焦调节，然后在所需倍数下进行观察和照相，即所谓“高倍聚焦，低倍观察”。

5. 像散校正

产生像散的原因主要是电磁聚光镜不对称。尤其是当极靴孔变为椭圆时，此外，镜筒中光阑的污染和不导电材料的存在也会引起像散。出现像散时在荧光屏上产生漂移的像，其漂移方向在过焦及欠焦时相差90°。像散校正主要是调整消像散器，使其电子束对称直至图像不漂移为止。

6. 亮度与对比度的调节

通过调节前置放大器的直流电压，使扫描电镜的荧光屏上图像亮度发生变化。二次电子像的对比度取决于样品表面凸凹不平而引起二次电子发射数量的不同。通过调节光电倍增管的高压来控制光电倍增管的输出信号的强弱，从而调解荧光屏上图像的反差。

对比度与亮度的选择则是当试样凸凹严重时，可以适当降低衬度，达到明亮对比，使暗区的细节被清楚地观察。也可以选择适当的倾斜角，来获得最佳的图像反差。

8.5 表面形貌衬度原理及其应用

8.5.1 二次电子成像的衬度原理

二次电子是被入射电子激发出来的样品原子核外的电子，其能量较低，极易受电场、磁场的作用，而且自由程短，二次电子大部分来自于样品表面层5～10nm

深度范围，大于 10nm 时，入射电子激发的核外电子的能量较低，不能逸出样品表面。

二次电子的主要特点是其对样品表面的几何形状十分敏感，因此二次电子信号主要用于分析样品的表面形貌。样品表面被入射电子束激发出的二次电子产额与原子序数没有明显的关系。

二次电子的产额随着样品表面各部位倾斜角 θ(即电子束入射角)的不同而发生变化，如图 8.10 所示。当入射电子束和样品表面法线平行时，即图 8.10(a)中 $\theta=0°$，二次电子的产额最少。当 θ 增加时，二次电子的等效发射体积增大，即增大了样品表面以下 10nm 范围内所包含的作用体积，从而增大了二次电子的发射数量。当 $\theta=60°$，电子束形成二次电子的有效深度增加到 2 倍，入射电子使距表面 10nm 的作用范围内产生二次电子数量增多，如图 8.10(b)中黑色区域所示。但是，如果入射电子束射程较深时(如图 8.10(b)中的 A 点)，虽然也能激发出一定数量的自由电子，但因 A 点距表面大于 L(L 为 5～10nm)，自由电子被样品吸收而无法逸出表面，因此不能用于调制成像。

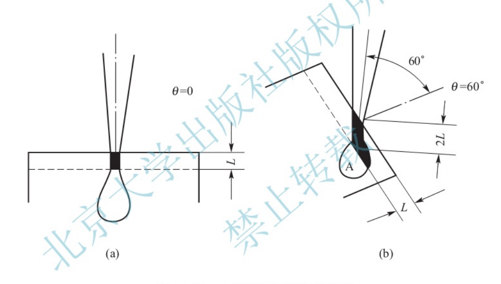


图 8.10　二次电子成像原理图

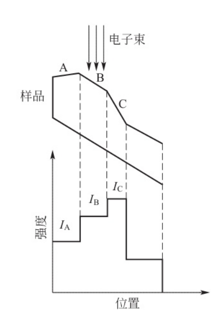


图 8.11　形貌衬度原理

如果样品的表面由如图 8.11 所示的 A、B、C 三个平面区域组成，其中 B 面的倾斜度小于 C 面，因此 B 面与 C 相比，其二次电子产额较少，检测到得二次电子强度较弱，亮度较低，A 面倾斜角最小，故亮度最小。实际样品表面的形貌非常复杂，基本上由具有不同倾斜角的大小刻面、曲面、尖棱、粒子、沟槽等组成，但是形成二次电子像衬度的原理相同。

在样品表面的尖棱、小粒子、比较陡的斜面、坑穴边缘等部位会产生较多的二次电子，其图像较亮，平面处的二次电子较少，图像较暗。然而，在深凹槽的底部区域虽然激发的二次电子较多，但这些二次电子不易被检测器收集，槽底的衬度同样较暗。因此形成了明暗清晰的样品表面形貌衬度的图像，如图 8.12 所示。

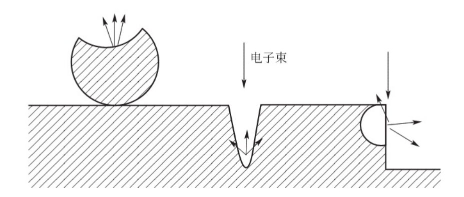


图 8.12　实际样品中二次电子的激发过程示意图

8.5.2　二次电子形貌衬度的应用

二次电子形貌衬度能够比较真实地反映样品表面的凸凹不平的形貌特征，图像的立体感强，分辨率高，因此，二次电子形貌衬度适合于材料断口形貌观察、抛光腐蚀后的金相组织、烧结样品的自然表面分析及断裂过程的动态原位观察等应用。

1. 断口形貌分析

扫描电子显微镜的主要用途是直接观察断口形貌。透射电子显微镜观察断口形貌时，首先需要制备断口形貌复型，而利用扫描电子显微镜观察断口形貌可以防止在复型制备过程中引入假象，同时可以连续观察，例如对材料断口进行低倍观察(如 30 倍)，同时可以对某一分析区域进行高倍观察，获得断口形貌特征，进而揭示材料断裂机理。

1）沿晶断口

沿晶断口是材料沿着晶粒界面开裂的一种脆性断裂方式，宏观上无明显的塑性变形特征。蠕变、应力腐蚀、焊接热裂纹等由于晶界弱化，引发沿晶断裂。图 8.13 是铸铁拉伸试样的沿晶断裂断口照片，断口呈冰糖块状或呈石块状，可以证实其属于脆性断裂，断口上无塑性变形迹象。

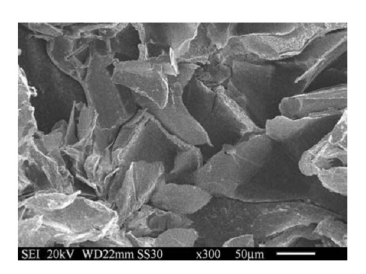


图 8.13　铸铁沿晶断口的二次电子像

2）韧窝断口

韧窝断口属于典型的韧性断裂的断口形貌特征。韧性断裂的过程中伴随着大量塑性变形，由于第二相粒子和基体变形的不协调，在第二相粒子与基体界面首先开裂形成裂纹

(韧窝)源，导致在其界面处发生位错塞积，产生应力集中，进而形成微孔洞。随着应力应变的增加，微孔洞不断长大并连接，直至试样断裂，断口上形成的许多微孔洞称之为韧窝。图 8.14 所示为韧窝断口扫描电子显微照片。因为韧窝的边缘类似尖棱，故亮度较大，韧窝底部比较平坦，图像亮度较低。有些韧窝的中心部位有第二相小颗粒，由于小颗粒的尺寸很小，入射电子束能在其表面激发出较多的二次电子，所以这种颗粒往往是比较亮的。

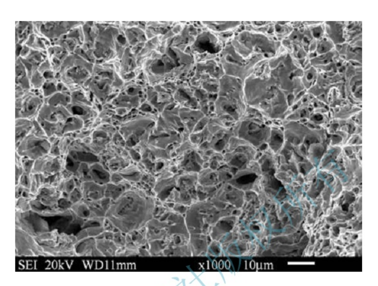


图 8.14　Q235 钢韧窝断口的二次电子像

3）解理断口

解理断口微观典型形貌为河流花样。解理断口往往是沿着一族相互平行的晶面以不连续的方式开裂，不同平面上的裂纹在扩展过程中，通过二次解理或与螺位错交割形成解理台阶，因此众多的台阶相互汇合形成河流花样。台阶的侧面相对于探测器的位相不同，因此图像出现台阶的明暗衬度。解理断裂是一种脆性断裂，是沿着某特定的晶体学晶面产生的穿晶断裂。对于体心立方的 α－Fe 来说，其解理面为(001)。图 8.15 给出 Q235 钢在低温下的解理断口，从图 8.15 中可以清楚地看到河流花样(解理台阶)。

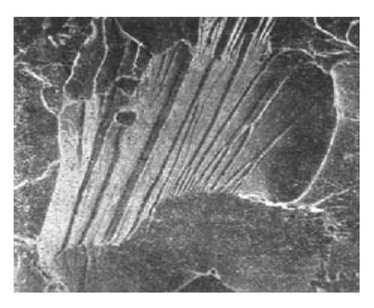


图 8.15　Q235 钢解理断口的二次电子像

4）纤维增强复合材料断口

图 8.16 所示为碳纤维增强树脂基复合材料的断口照片，断口上存在被拔出的碳纤维。碳纤维的强度高于树脂基体，因此承载时基体首先开裂，但碳纤维没有断裂，随着载荷进一步增大，基体和碳纤维界面脱粘，直至载荷达到碳纤维断裂强度时，碳纤维发生断裂。

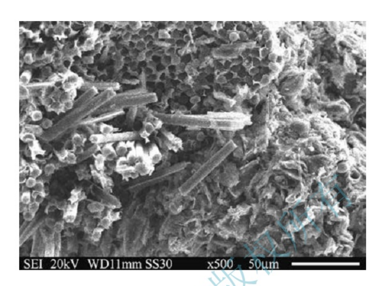
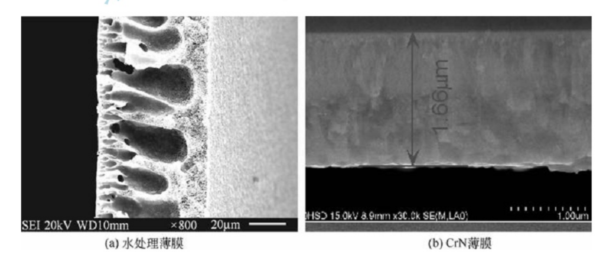


图 8.16　碳纤维增强树脂基复合材料断口的二次电子像

5）薄膜的界面形貌观察

水处理薄膜的用途是过滤水中的大分子杂质，要求薄膜具有适合的多孔结构，图 8.17 为水处理的薄膜经过液氮脆断之后的二次电子形貌，可以分辨出薄膜由表面的微孔和中间部分的大孔组成，这种多孔结构的薄膜不仅具有一定的强度，同时有助于提高对于水的过滤能力。借助于辅助软件工具可以对二次电子像进行薄膜厚度的测量，这是 SEM 二次电子像的一个重要应用。如图 8.17(b)为刀具表面沉积的一层 CrN 硬质薄膜的 SEM 二次电子像，经过测量可知该薄膜的厚度为 1.66μm。



(a) 水处理薄膜　　(b) CrN薄膜

图 8.17　薄膜断口的二次电子像

2. 样品表面形貌分析

扫描电子显微镜的二次电子像可以揭示粉体颗粒的微观形貌。粉体颗粒制备 SEM 观察样品的方法一般分为两种：一种方法是首先将粉体颗粒样品用美工刀尖取少量，抹在导

电胶带上，利用工具将粉体颗粒压紧，并借助于洗耳球吹掉黏接不牢固的部分，对于不导电的粉体颗粒需要喷金或碳处理，最后进行观察。另一方法是首先将粉体压制镶嵌成金相样品，不导电材料再喷金或碳处理，然后再在 SEM 下观察。图 8.18 为纳米氧化锌颗粒的二次电子像，可以观察到氧化锌颗粒为不规则多边形的形貌，这对于纳米氧化锌的具体应用将会起到有的放矢的作用。

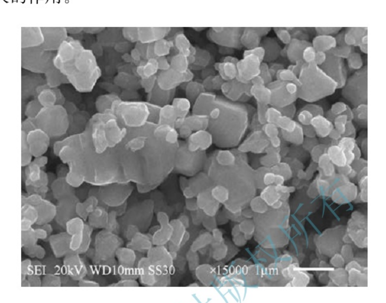


图 8.18　纳米氧化锌的二次电子像

扫描电子显微镜的景深长，因此可以直接观察样品的表面形貌，图 8.19 是铝合金样品经过微弧氧化工艺处理之后的表面形貌，从图中可以明显地分辨出在铝合金的表面存在很多微弧氧化固有的放电通道微孔特征。

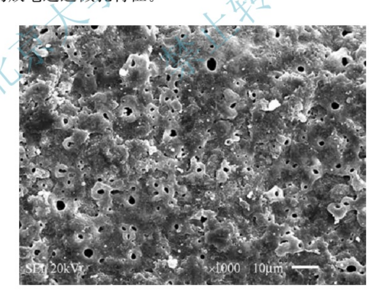
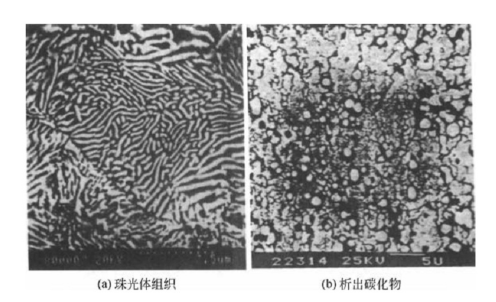


图 8.19　铝合金微弧氧化的二次电子像

3. 高倍金相组织的观察

扫面电子显微镜的分辨率高，放大倍数大，可以深入地分析光学显微镜下无法分辨出的金相组织。图 8.20 为经过抛光腐蚀之后金相样品的二次电子像，可以看出其分辨率及立体感均优于光学金相照片，图 8.20 中显示了光学金相上显示不清的细节组织，如珠光体中的 Fe_3C 与铁素体的层片形态及回火组织中析出的细小碳化物等。



(a) 珠光体组织 (b) 析出碳化物

图 8.20 金相组织二次电子像

8.6 背散射电子像衬度及其应用

背散射电子可以形成多种衬度的像，如：形貌衬度、成分衬度、磁衬度、背散射电子衍射衬度、通道花样等。下面主要讨论背散射电子调制成像的成分衬度和形貌衬度的原理。

1. 背散射电子成分衬度特点

前面已经讲过，背散射电子产额对于原子序数 Z 的变化非常敏感，随着 Z 的增加而增大，尤其是 Z 小于 40 的元素，这种变化更为明显。利用背散射电子进行成分分析时，样品中原子序数较高的区域中，背散射电子信号较强，其图像上相应的部位较亮；反之，则较暗。因此，利用原子序数造成的衬度变化可以对材料进行定性的成分分析。样品中重元素区域相对于图像上是亮区，而轻元素区域则为暗区。当然，在进行精度稍高的分析时，必须事先对亮区进行标定，才能获得满意的结果。

2. 背散射电子形貌衬度特点

样品的表面形貌对于背散射电子和二次电子均有影响，但是对于背散射电子的影响程度较低，因此其分辨率低于二次电子，原因是背散射电子是在一个较大的作用范围内被入射电子激发出来，成像单元比较大。同时，背散射电子的能量高，离开样品后沿着直线轨迹运动，检测器只能检测到直接射向检测器的背散射电子。有效收集立体角小，信号强度较低，背向检测器的样品部位所产生的背散射电子无法到达检测器，在图像上形成阴影，因此图像的衬度很大，失去很多细节内容。二次电子信号作形貌分析时，在检测器收集栅上施加一定大小的正电压(一般为 250～500V)，二次电子以弧形路线进入检测器，进入检测器的二次电子数量增加，这样样品表面中背向检测器的部位上逸出的二次电子也能调制成像，图像层次(景深)增加。图 8.21 为背散射电子和二次电子进入检测器的运动路线。

虽然背散射电子可以进行形貌分析，但是它的分析效果远不及二次电子。因此，背散射电子很少用于形貌分析。

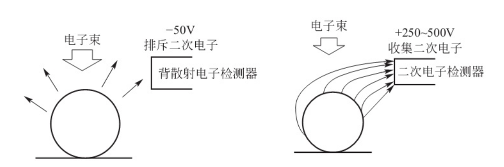
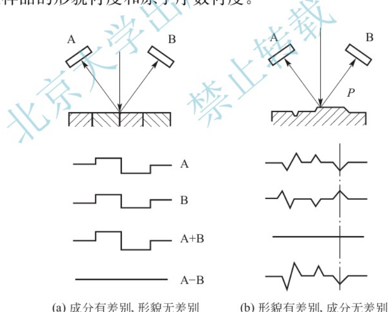


图 8.21　背散射电子和二次电子的运动路线

背散射电子像的成分衬度和形貌衬度同时存在，粗糙表面的成分衬度往往被形貌衬度所掩盖，因此为了避免形貌衬度对原子序数衬度的干扰，被分析的样品只进行抛光，而不必腐蚀。对那些既要分析形貌又要研究成分的样品，可以采用两个检测器收集样品同一部位的背散射电子，通过处理可以分别得到形貌衬度和成分衬度。图 8.22 说明了这种背散射电子检测器的工作原理。图 8.22 中 A 和 B 表示一对硅半导体检测器，收集样品同一部位的背散射电子信号，对于原子序数效应而言，A、B 所接收的背散射电子信号强度相同。如果把 A 和 B 的信号分别输入到放大器，然后通过计算机进行相加处理(即 A+B)，使与原子序数有关的信号放大，消除了形貌的影响，那么获得的信号是放大一倍的成分像；把 A 和 B 的信号相减(即 A−B)，则消除了原子序数的影响，放大了与形貌有关的信号，得到了样品表面的形貌像。这种检测系统，不仅适用于显示抛光样品的原子序数衬度，同时适用于显示粗糙样品的形貌衬度和原子序数衬度。



(a) 成分有差别，形貌无差别　　(b) 形貌有差别，成分无差别

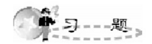
图 8.22　半导体硅对检测器的工作原理

利用原子序数衬度原理及样品的原始资料可以定性地分析析出相的类型。因为不同的析出相具有不同的成分，其形成的背散射电子数量存在差别，因此图像出现亮度上的差别。例如，可以利用背散射成分衬度原理进行扩散钎焊的接头界面物相分析。

3. 背散射电子衍射衬度原理

背散射电子衍射技术具有 X 射线衍射统计分析和透射电子衍射微区分析的特点，是显微组织与晶体学分析相结合的一种新的图像分析技术。X 射线衍射技术可以获得晶体结构

及取向的宏观统计信息，但是不能实现宏观信息与材料微观组织形貌的结合。而透射电镜可以实现材料微观组织形貌和晶体结构及其取向分析的微区对应。背散射电子衍射技术是上述两种技术晶体结构及其取向分析的补充。背散射电子衍射成像依赖于晶体的取向，因此也称为取向成像显微术(OIM)，其应用主要在以下几个方面：利用取向成像显示晶粒、亚晶粒或相的形态、大小及其分布；利用极图、反极图和取向分布函数对织构进行定性分析和定量分析；研究相邻晶粒取向差的变化规律及晶粒取向差的宏观分布情况；物相鉴定及相含量测定；根据菊池线的质量进行应力应变分析等。



1. 电子束入射固体样品表面能够激发哪些信号？它们具有什么特点和用途？

2. 扫描电子显微镜分辨率和信号种类有关的原因？试将各种信号的分辨率高低作一比较。

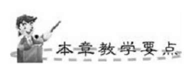
3. 扫描电子显微镜的成像原理？二次电子像具有大景深的原因？

4. 二次电子像和背散射电子像的衬度具有哪些异同点？

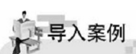
5. 说明背散射电子像和吸收电子像的原子序数衬度形成原理，并举例说明在分析样品中元素分布的应用。

6. 扫描电子显微镜的图像调整过程？

第9章 电子探针显微分析



知识要点	掌握程度	相关知识
电子探针的原理	了解试样制备要求； 熟悉电子探针的基本结构； 掌握电子探针的原理。	电子探针的基本结构、波谱仪工作原理、能谱仪工作原理。
电子探针的应用	掌握电子探针的定性分析、定量分析应用。	电子探针的定性分析、定量分析。



导入案例

材料的化学成分影响着材料的结构和使用性能，非常有必要对其进行分析处理。电子探针(图9.0)是一种分析仪器，可以对样品进行微小区域的成分分析(除了H、He、Li、Be等较轻元素之外)，不仅可以用来进行定性分析，而且可以定量分析样品的元素数量。如果将扫描电子显微镜和电子探针结合，那么可以在显微镜下把观察到的显微组织和元素成分联系起来，解决材料显微不均匀性的问题，成为研究亚微观结构的有力工具。



图9.0　电子探针

1948年法国人卡斯坦制造了第1台电子探针仪。1958年法国首先制造出商品仪器。电子探针仪与扫描电子显微镜在结构上有许多共同处。70年代以来生产的电子探针仪上一般都带有扫描电子显微镜功能，有的还附加了另一些附件，使之除了能作微区成分分析外，还能观察和研究微观形貌、晶体结构等。

电子探针的最早应用领域是金属学。对合金中各组成相、夹杂物等可作定性和定量分析，具有直观而方便的特点，而且还能比较准确地测定元素的扩散和偏析情况。此外，它还可用于测定渗层、薄膜或镀层的厚度和成分等，研究金属材料的氧化和腐蚀问题，是机械构件失效分析、生产工艺的选择、特殊用材的剖析等的重要手段。

电子探针是在电子光学和X射线光谱学原理的基础上发展起来的微区成分分析仪器。当细聚焦电子束入射样品表面时，激发出样品元素的特征X射线，而特征X射线的波长、能量取决于元素的原子序数。因此只要分析特征X射线的波长(或特征能量)即可知道样品中所含元素的种类(定性分析)，分析X射线的强度，则可知道样品中对应元素含量的多少(定量分析)。

电子探针仪镜筒部分的结构与扫描电子显微镜基本相同，即由电子光学系统和样品室组成。所不同的是电子探针在检测器部分使用的是X射线谱仪，专门用来检测X射线的特征波长或特征能量。除专门的电子探针仪外，相当一部分电子探针仪是作为附件安装在扫描电镜或透射电镜镜筒上，以满足微区组织形貌、晶体结构及化学成分分析的需要。

9.1　电子探针的应用及基本结构

电子探针仪的结构示意图如图9.1所示，它的总体结构与扫描电子显微镜十分相似，但是增加了特征X射线信号检测系统即X射线谱仪。作为仪器主体的镜筒，又可根据所起的作用分为以下三个部分，即电子光学系统、光学显微系统和信号检测系统。为了确保高压绝缘，减少电子和X射线通道上受到气体分子的碰撞以及防止样品的污染，整个镜筒处于高真空度状态(10^{-3} Pa)。因此要使一台仪器兼有形貌分析和成分分析两个方面的功

能，往往把扫描电子显微镜和电子探针组合在一起。

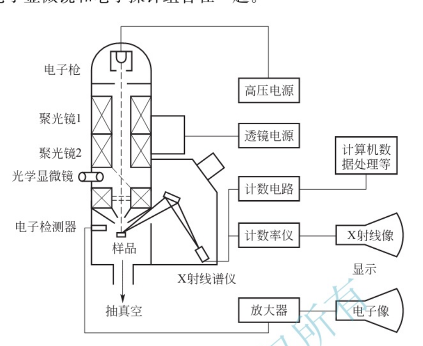


图 9.1　电子探针仪的结构示意图

9.1.1　电子探针仪的结构

1. 电子光学系统

电子光学系统包括电子枪、电磁聚光镜、样品室等部件。该系统的功能是提供具有足够高的入射能量、足够大的束流和细束斑直径的电子束。其构造与扫描电子显微镜类似，二者往往共用一个镜筒，兼备扫描放大成像和微区成分分析两方面的功能。样品室位于电子光学系统的下方，其样品台可以作沿 X、Y 轴方向的平移运动，也可绕样品中心作 360°的回转调节。

2. 光学显微系统

为了便于选择和确定样品表面上的分析微区，在波谱仪的镜筒内装有与电子束同轴的光学显微镜(100～500 倍)，确保从目镜中观察到微区位置与电子束轰击点精确地重合。显微镜的物镜是特制的，即镜片中心开有圆孔，以使电子束通过。通过目镜可以观察到电子束照射到样品上的位置，在进行分析时，必须使目的物和电子束重合，其位置正好位于光学显微镜目镜标尺的中心交叉点上。

3. 信号检测系统

电子探针仪的信号检测系统称为 X 射线谱仪。常用的 X 射线谱仪有两种：一种是用于检测特征 X 射线特征波长的谱仪称为电子探针波谱仪(*Wave Dispersive Spectrometer*，WDS)，另一种是检测特征 X 射线特征能量的谱仪称为电子探针能谱仪(*Energy Dispersive Spectrometer*，EDS)。

9.1.2　试样的制备

试样的制备基本上与扫描电子显微镜的试样制备方法相同。

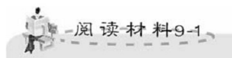
（1）试样尺寸根据样品室的大小而定，一般试样要求直径小于 30mm，高度小于5～10mm；

（2）表面经抛光、清洁无异物，抛光材料中不能含所要分析的元素；

（3）表面具有良好导电性，非导体、半导体试样要进行导电镀膜处理，镀膜材料中不应含有要分析的元素；

（4）试验前用光学显微镜预先观察，选定要分析的区域，并作出标记；

（5）如果要分析的位置在侧表面，由于边缘效应，会使边缘激发信号增强，影响分析结果，必须把试样镶嵌在导电材料中才能分析。



电磁透镜

电子波和光波不同，不能通过玻璃透镜聚焦成像。但是轴对称的非均匀电场和磁场可以使得电子束发生折射现象，从而产生电子束的会聚与发散，达到聚焦成像的目的。如果利用静电场构成的透镜则称为“静电透镜”，而通过电磁线圈产生的磁场所构成的透镜称为“电磁透镜”。

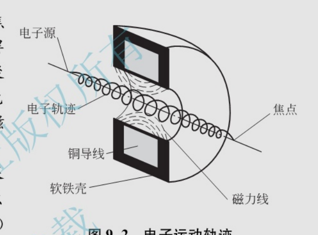


图 9.2　电子运动轨迹

众所周知，当电子在磁场中运动时，如果电子运动方向与磁感应强度方向不平行，那么将会产生一个与运动方向垂直的力(洛仑兹力)使电子运动方向发生偏转。当电子沿着电磁线圈轴线运动时，电子运动方向与磁感应强度方向一致，电子不受力，并且电子以直线运动形式通过线圈；当电子运动偏离轴线时，电子受磁场力的作用，运动方向发生偏转，最终会聚于轴线的某一点。在这个过程中，电子的运动轨迹呈现出一个圆锥螺旋曲线(图 9.2)。

实际上，为了增强电磁透镜的磁感应强度，通常将线圈置于一个由软磁材料(纯铁或低碳钢)制成的具有内环形间隙的壳子里，此时线圈的磁力线都集中在壳内，磁感应强度得以加强。狭缝的间隙越小，磁场强度越强，对电子的折射能力越大。为了使线圈内的磁场强度进一步增强，可以在电磁线圈内加上一对磁性材料的锥形环，这一装置称为极靴。增加极靴后的磁线圈内的磁场强度可以有效地集中在狭缝周围几毫米的范围内。

9.2　电子探针的工作原理与分析特点

9.2.1　波长分散谱仪(波谱仪，WDS)

1. 工作原理

若样品中含有多种元素，高能电子束入射样品会激发出各种波长的特征 X 射线，为了将待分析元素的谱线检测出来，就必须将这些谱线分散开(展谱)。波谱仪是通过晶体衍射

分光的途径实现对不同波长的 X 射线分散展谱、鉴别与测量。其结构主要分为分光系统(波长分散系统)和信号检测系统。

1) 分光系统

分光系统主要由分光晶体和弯晶聚焦谱仪两部分组成，其中分光晶体是主要部分。

(1) 分光晶体。如果在样品上方水平放置一块晶体，其具有适当晶面间距 d，当由样品激发出的入射特征 X 射线的波长、入射角和晶面间距三者符合布拉格方程时($2d\sin\theta=\lambda$)，这个特征波长的 X 射线就会发生强烈衍射，见图 9.3。如果连续地改变 θ 角，我们就可以在与入射方向成 2θ 角的相应方向上接收到各种单一波长的 X 射线信号，从而展现适当波长范围内的全部 X 射线谱，其中的晶体称为分光晶体，如图 9.3 中右方的平面晶体。

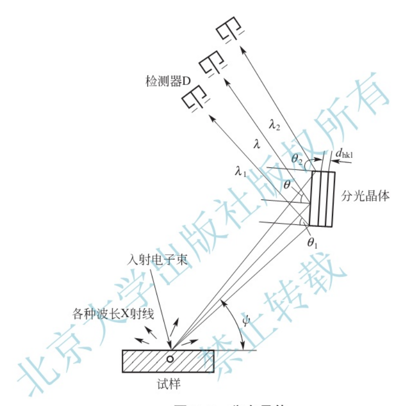


图 9.3　分光晶体

在波谱仪中，特征 X 射线信号是由样品表面以下一个很小的体积范围激发出来的，具有多种特征波长，这相当于一个点光源，由此发射的 X 射线总是向四周发射。假如一块平整的晶体放置在样品上方的某一位置，用于分光处理，那么能够到达晶体表面的 X 射线只是很少的一部分，而且入射到晶体表面不同部位的 X 射线的入射方向各不相同(θ 角不等)，发出衍射的 X 射线的波长也各异。所以，分光用平面晶体对于各种不同波长的特征 X 射线可以分光展开，但是对于收集单一波长的 X 射线的效率来说是非常低的。为了提高收集效率，要求分光晶体不仅能分光处理，同时具有使衍射 X 射线聚焦的作用。为此，采用将分光晶体作适当的弹性弯曲，并使射线源、弯曲晶体表面和检测窗口位于同一个圆周上(称为罗兰圆或聚焦圆)，此时可使分光晶体只收集一种波长的 X 射线，使这种单色 X 射线的衍射强度大大提高。谱仪中使用的 X 射线聚焦方式有两种：约翰逊式(Johansson)和约翰式(Johann)聚焦法。

约翰逊式聚焦法，如图 9.4(a)。这种方法是把衍射晶面曲率半径弯曲成 $2R$ 的晶体表面研磨制成和聚焦圆表面相符合(即晶体表面的曲率半径和 R 相等)，这样的布置可以使 A、B、C 三点的衍射束正好聚焦于 D 点，所以这种方法叫做全聚焦法。如果将检测器的

接受窗口夹缝放在 D 点，那么可以收集到由全部晶体表面强烈衍射的单一波长X射线。

约翰式聚焦法，如图9.4(b)所示。虚线圆称为罗兰园。把晶体弯曲使衍射晶面的曲率半径等于聚焦圆半径的两倍($2R$)，但是不研磨。当某一波长的X射线自点光源 S 发出时，晶体内表面任意点 A、B、C 上接受到的X射线相对于点光源来说，入射角相等，由此 A、B、C 各点的衍射线能在 D 点附近聚焦。由图中可以看出 A、B、C 三点的衍射线不在一点，弯曲晶体表面只有中心部位聚焦于圆上，因此不可能完美聚焦，故这是一种近似的聚焦方式，称为半聚焦法。这种聚焦法虽然在离开晶体中心的各点上不能严格满足聚焦条件，但是如果检测器上接受狭缝有足够的宽度，实测结果还是可以满足要求的。

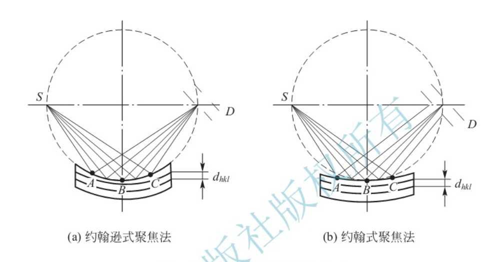


图9.4 两种X射线聚焦方法

(2) 弯晶聚焦谱仪

电子束轰击样品后，被轰击的微区就是X射线源。要使X射线分光、聚焦，并被检测器接收，常见的检测特征X射线的弯晶聚焦谱仪有两种形式，即直进式和回转式。

图9.5(a)为直进式波谱仪的工作原理图。分光晶体沿固定方向 SB 移动时，同时晶体本身产生相应的转动，这样晶体表面始终保持与聚焦圆相切，使不同波长 λ_1、λ_2 和 λ_3 的

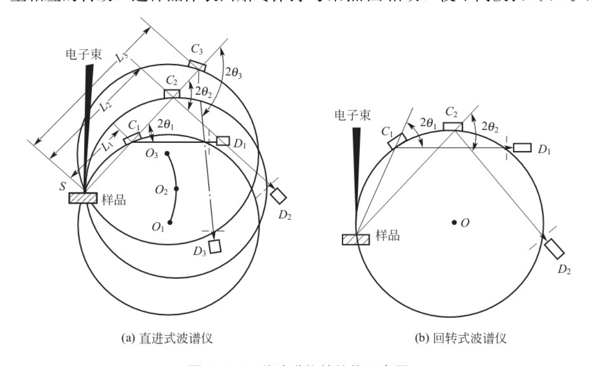


图9.5 两种波谱仪的结构示意图

X 射线以 θ_1、θ_2 和 θ_3 的角度入射，在满足布拉格条件的情况下，位于聚焦圆周上协调滑动的检测器都能接收到经过聚焦的波长为 λ_1、λ_2 和 λ_3 的衍射线。以图 9.4(a)中 O_1 为圆心的圆为例，直线 SC_1 长度用 L_1 表示，$L_1=2R\sin\theta_1$，L_1 是从点光源到分光晶体的距离，它可以在仪器上直接读得。因为聚焦圆的直径 R 是已知的，所以从测出的 L_1 便可求出 θ_1，然后再根据布拉格方程，因分光晶体的晶面间距 d 是已知的，故可计算出和 θ_1 相对应的特征 X 射线波长 λ_1。把分光晶体从 L_1 变化至 L_2 或 L_3（可通过仪器上的手柄或驱动电机，使分光晶体沿出射方向直线移动），用同样方法可求得 θ_2、θ_3 和 λ_2、λ_3。

直进式波谱仪的特点是 X 射线照射分光晶体的方向是固定的，这样可以使 X 射线穿出样品表面过程中所走的路线相同，也就是吸收条件相等，从而克服了回转式结构的缺点，避免了定量分析因吸收效应带来的误差。分光晶体直线运动时，检测器能在几个位置上接收到衍射束，表明试样被激发的体积内存在着相应的几种元素。衍射束的强度大小和元素含量成正比。

图 9.5(b)为回转式波谱仪的工作原理图。聚焦圆的圆心 O 不能移动，分光晶体和检测器在聚焦圆的圆周上以 1∶2 的角速度运动，以保证满足布拉格方程。这种波谱仪结构比直进式波谱仪结构来得简单，出射方向改变很大，在表面不平度较大的情况下，由于 X 射线在样品内行进路线不同，往往会因吸收条件变化而造成分析上的误差。

分光晶体固定后，衍射晶面的面间距不变。在直进式波谱仪中，L 和 θ 之间服从 $L=2R\sin\theta$ 的关系。因为结构上的限制，L 不能做得太长，一般只能在 10～30cm 范围内变化。在聚焦圆半径 $R=20$cm 的情况下，θ 的变化范围大约在 15°～65°之间。可见一个分光晶体能够覆盖的波长范围是有限的，因此它只能测定某一原子序数范围的元素。如果要分析 $Z=4$～92 范围的元素，则必须使用几块晶面间距不同的晶体。因此一个谱仪中经常装有两块晶体可以互换，而一台电子探针仪上往往装有 2～6 个谱仪，有时几个谱仪一起工作，可以同时测定几个元素。表 9-1 列出了常用的分光晶体。

表 9-1　常用的分光晶体

常用晶体	供衍射用的晶面	$2d$/nm	适用波长 λ/nm
LF	(200)	0.40267	0.08～0.38
SiO_2	(1011)	0.66862	0.11～0.63
PET	(002)	0.874	0.14～0.83
RAP	(001)	2.6121	0.2～1.83
KAP	(1010)	2.6632	0.45～2.54
TAP	$(10\bar{1}0)$	2.59	0.61～1.83
硬脂酸铅	—	10.08	1.7～9.4

2）检测系统

检测系统的作用是将由分光晶体衍射所得的特征 X 射线信号接受、放大并转换成电压脉冲（一个 X 光子产生一个电压脉冲，脉冲的高低与 X 射线的波长相对应），同时对其进行计数，通过计算机处理，进行定性分析，以图谱形式输出，也可以进行定量计算。

检测系统主要包括计数管、前置放大器、比例放大器、波高分析器、定标器、计数率表以及计算机、打印机输出设备。

计数管的信号转换由气体正比计数管完成，当某一X射线光子进入计数管后，管内气体电离，并在电场作用下产生电流脉冲信号。由于该信号十分微弱，必须通过靠近计数管的前置放大器、比例放大器将其放大并转换成电压脉冲，然后进行波高分析处理。波高分析器包括波高分析和波高鉴别两部分，前者的作用在于通过设定通道宽度，把由于高次衍射线产生的重叠谱线排除；后者的作用是通过选择基线电位，排除连续X射线谱和线路噪声引起的背底，提高检测灵敏度，提高峰背比。定标器和计数率表把从波高分析器输出的脉冲信号进行计数。

2. 波谱仪分析的特点

波谱仪的主要优点如下。

(1) 分辨率高。这是波谱仪的主要优点，其分辨率为5～10eV，可以将波长十分接近的谱线清晰地分开。

(2) 灵敏度高。波谱仪的灵敏度取决于信号噪声比，即峰高度与背景高度之比。实际上就是峰能否辨认的问题。波谱仪所能检测的元素的最低浓度对于固体样品达到0.0001%(wt)，对于液体样品达到0.1g/ml。

波谱仪的主要缺点如下。

采集效率低，分析速度慢。原因是波谱仪对于X射线光子的收集率低，X射线信号的利用低。如果保证分析的准确性和精度，采集时间必须延长。同时分光晶体在一种条件下只能对一种元素的X射线进行检测，故波谱仪的检测分析速度较慢(相对于能谱仪)。

此外，由于特征X射线经过分光晶体衍射后，特征X射线强度损失很大，其检测效率低，所以，波谱仪难以在低束流和低激发强度下使用，因此其空间分辨率低，很难与高分辨率的电镜(冷场发射电镜等)配合使用。

3. 波谱仪的应用

图9.6为从合金钢的测量点获得的波谱仪的谱线图，横坐标代表波长，纵坐标代表强度。谱线上有许多强度峰，每个峰在坐标上的位置代表相应元素特征X射线的波长，峰的高度代表这种元素的含量。

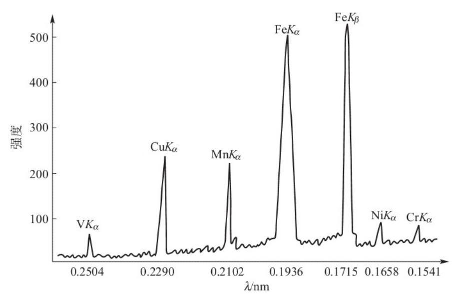


图9.6 合金钢(0.6Si，1.11Mn，0.96Cr，0.56Ni，0.26V，0.24Cu)定点分析的谱线图

9.2.2 能量分散谱仪(能谱仪，EDS)

1. 工作原理

各种元素具有自己的 X 射线特征波长，特征波长的大小则取决于能级跃迁过程中释放出的特征能量 ΔE。能谱仪的工作原理是根据不同元素的特征 X 射线具有不同的能量的特点对检测的特征 X 射线进行分散展谱，实现对微区成分分析。图 9.7 是采用锂漂移硅检测器能谱仪的工作原理示意图。锂漂移硅检测器是能谱仪中的关键部分，其中探头的结构如图 9.8 所示。样品表面发射的特征 X 射线穿过铍窗进入 Si(Li)探头，硅原子吸收一个 X 射线光子后激发一定数目的电子-空穴对。产生一个空穴对的最低平均能量 ε 是一定的，因此由一个 X 射线光子造成的电子-空穴对的数目为 N，$N=\dfrac{\Delta E}{\varepsilon}$。入射 X 射线光子的能量越高，$N$ 就越大。晶体两端的偏压电源的功能是收集电子-空穴对，经前置放大器转换成电流脉冲，电流脉冲的高度取决于 N 的大小，电流脉冲经主放大器转换成电压脉冲进入多道脉冲高度分析器。脉冲高度分析器按高度把脉冲分类并进行计数，这样就可以获得按照特征 X 射线能量大小分布的图谱。

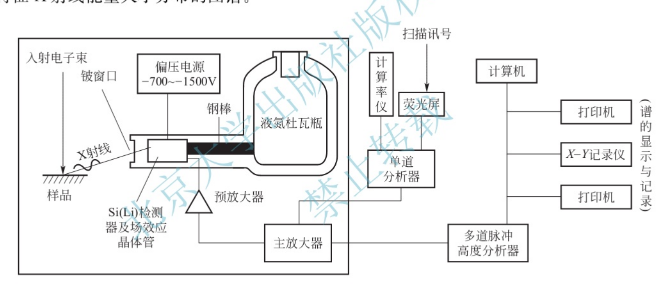


图 9.7 锂漂移硅能谱仪工作原理示意图

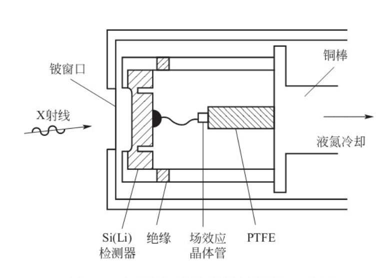


图 9.8 锂漂移硅检测器探头结构示意图

图 9.9(a)为用能谱仪测出的一种夹杂物的谱线图，横坐标以能量表示，纵坐标是强度计数。图中各特征 X 射线峰和波谱仪给出的特征峰的位置相对应，如图 9.9(b)，只不过前者峰的形状比较平坦。

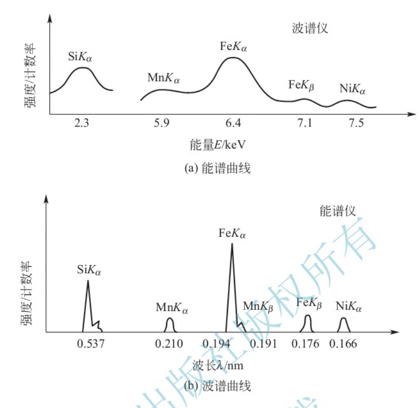


图 9.9 能谱仪和波谱仪的谱线比较

2. 能谱仪分析的特点

与波谱仪相比，能谱仪具有以下几方面的优点。

(1) 分析速度快：能谱仪可以在同一时间对分析点内所有元素 X 射线光子的能量进行测定和计数，故在几分钟内分析和确定样品内含有的所有元素，而波谱仪只能逐个测量每种元素的特征波长。

(2) 分析效率高：Si(Li)探头可以安放在比较接近样品的位置，因此它对 X 射线源所张的立体角很大，X 射线信号直接由探头收集，不必通过分光晶体衍射，其强度几乎没有损失。Si(Li)晶体对 X 射线的检测率极高，因此能谱仪的灵敏度比波谱仪高一个数量级。

(3) 谱线重复性好：能谱仪没有机械传动部件，稳定性好，而且没有聚焦要求，所以谱线峰值位置的重复性好且不存在失焦问题，因此对样品表面没有特殊要求，适合于比较粗糙表面的分析。

但是，能谱仪仍有它自己的不足之处。

(1) 能谱仪的分辨率比波谱仪低。由图 9.9(a)和 9.9(b)比较可以看出，能谱仪给出的波峰比较宽，容易重叠。在一般情况下，Si(Li)检测器的能量分辨率约为 160eV，而波谱仪的能量分辨率可达 5～10eV，因此 EDS 分辨具有相近能量的特征 X 射线的能力差。

(2) 分析元素范围不同。能谱中因 Si(Li)检测器的铍窗口限制了超轻元素 X 射线的测量，因此它只能分析原子序数大于 11 的元素，而波谱仪可测定原子序数从 4 到 92 之间的所有元素。

(3) 工作条件要求严格。能谱仪的 Si(Li)探头必须保持在液氮冷却的低温状态，否则

晶体内的锂原子会扩散、迁移，导致探头功能下降甚至失效，近几年生产的 EDS 的探头已有所改进。

3. 能谱仪分析中的几个基本问题

(1) 死时间(DT)：死时间是脉冲处理器占线不能处理新入射的 X 射线脉冲的时间，以百分比表示，70%以下时可以进行分析，一般要求在 30%～40%。

(2) 活时间(LT)：脉冲处理器实际处理 X 射线脉冲的时间。

(3) 分析时间(AT)：收集谱所需要的实际时间。

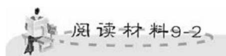
(4) 能量分辨率：能量分辨率的定义是谱线强度最大值一半处的峰宽度(半高宽 FWHM)。对 Mn$K\alpha$ 来说 Si(Li)能谱仪的分辨率(FWHM)约为 130～150eV。

(5) 计数率(cps)：即每秒钟输入主放大器的脉冲数目。单位为 cps(counts per second)，计数率大小可通过改变束流的大小来控制，一般要求在 1000～3000 之间。计数率过低，将延长分析时间，影响分析效率；若过高，则因脉冲信号堆积而增加分析误差。

(6) 逃逸峰：由 Si(Li)固体探头引起，当能量为 E 的 X 光子进入探头后，在产生光电子的同时，若激发了 Si 的 K 层电子，且 Si$K\alpha$ 射线从探头中逃逸出去，就会带走一部分能量(Si$K\alpha$ 的能量 E_{Si}=1.74keV)。那么记录到的脉冲就相当于是由能量为 $E-E_{Si}$的光子所产生，结果在能谱上出现一个能量比主峰低 1.74keV 的子峰，即逃逸峰。逃逸峰强度很小，只有入射 X 射线光子能量大于 Si 的吸收边(1.83keV)时才会产生逃逸峰。

(7) 和峰：如果收谱时计数率很高，可能有两个 X 光子(如：K_α 与 K_β 或 K_a 与 K_b)同时进入 Si(Li)探头，这时检测到的脉冲就相当于两个 X 光子能量之和所产生的，因此能谱图上会在其能量之和的位置出现一个小峰，即为和峰。若存在和峰可降低计数率重新收谱。

需要说明的是，能谱分析时，逃逸峰、和峰都属于虚假峰，它们影响最终的能谱分析的正确性，因此必须进行适当的处理。



半导体探测器

半导体探测器(图 9.10)的前身可以认为是晶体计数器。早在 1926 年就有人发现某些固体电介质在核辐射下产生电导现象。后来，相继出现了氯化银、金刚石等晶体计数器。但是，由于无法克服晶体的极化效应问题，迄今为止只有金刚石探测器可以达到实用水平。半导体探测器发现较晚，1949 年开始有人用 α 粒子照射锗半导体点接触型二极管时发现有电脉冲输出，1958 年才出现了第一个金硅面垒型探测器，直至 60 年代初，锂漂移型探测器研制成功后，半导体探测器才得到迅速的发展和广泛应用。

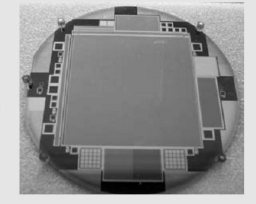


图 9.10　半导体探测器

半导体探测器(semiconductor detector)是以半导体材料为探测介质的辐射探测器。常用的半导体材料

是单晶硅(Si)或者锗(Ge)，其基本原理与气体电离室相类似，故又称固体电离室。X射线能谱一般采用Si半导体探测器，Ge探测器通常应用于伽马射线探测上。

半导体探测器的结构存在两个电极，并施加一定的偏压。当入射粒子进入半导体探测器的灵敏区时，即产生电子-空穴对。在两极加上电压后，电荷载流子就向两极作漂移运动，收集电极上会感应出电荷，从而在外电路形成信号脉冲。半导体探测器比闪烁计数器和气体电离探测器的能量分辨率高。半导体探测器的灵敏区应是接近理想的半导体材料，而实际上一般的半导体材料都有较高的杂质浓度，必须对杂质进行补偿或提高半导体单晶的纯度。通常使用的半导体探测器主要有结型、面垒型、锂漂移型和高纯锗等几种类型。

随着科学技术的不断发展，科学家们在锗锂Ge(Li)、硅锂Si(Li)、高纯锗HPGe、金属面垒型等探测器的基础上研制出许多新型的半导体探测器，例如硅微条、Pixel、CCD、硅漂移室等，并广泛应用在高能物理、天体物理、工业、安全检测、核医学、X光成像、军事等各个领域。世界各大高能物理实验室几乎都采用半导体探测器作为顶点探测器。美国费米实验室的CDF和D0，SLAC的B介子工厂的BaBar实验，西欧高能物理中心(CERN)LEP上的L3，ALEPH，DELPHI，OPAL，质子—质子对撞机LHC上的ATLAS，CMS及日本的KEK，德国的HARA、HARB及Zeus等。ATLAS和CMS还采用了硅微条探测器代替漂移室作为径迹测量的径迹室。近些年高能物理领域所有新的物理成果，无不与这些高精度的具有优良性能的先进探测器密切相关。

9.3 电子探针仪的应用

9.3.1 定性分析

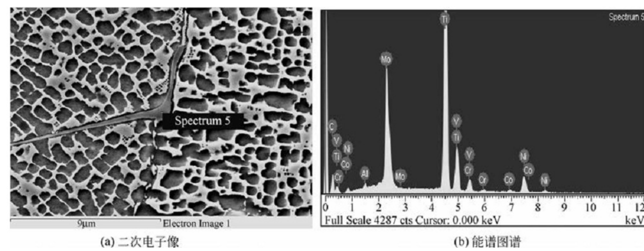
1. 点分析

点分析时对样品表面上某一指定点(第二相、夹杂物或基体)或某一微区区域(相、基体等)的化学成分作全谱扫描，进行定性或定量分析。其方法是：将电子束固定在需要分析的微区上，用波谱仪分析时可改变分光晶体和探测器的位置，即可得到分析点的X射线谱线。若用能谱仪分析时，几分钟内即可直接从荧光屏(或计算机上)得到微区内全部元素的谱线。图9.11为高温合金的二次电子像及能谱分析图谱，其中沿晶析出相用能谱仪作定点分析。分析结果可见含有C、Ti、Mo、Ni等元素，结合相关原始资料可以确定该相为碳化物。

2. 线分析

利用线分析可以获得某种元素沿着给定直线的分布情况。其方法是：将谱仪(波谱仪或能谱仪)固定在所要测量的某一元素特征X射线(波长或能量)的位置上，使电子束沿着指定的路径作直线轨迹扫描，可以得到这一元素沿该直线的浓度分布曲线。改变谱仪的位置，可以获得另一元素的浓度分布曲线。

线分析方法可以测定元素在材料内部的相区或界面上的富集和贫化情况，同时也是分析材料热处理的表面渗层，电镀的镀层以及各种涂层的厚度、成分组成及梯度变化的十分



(a) 二次电子像　　(b) 能谱图谱

图 9.11　高温合金的二次电子像及能谱分析图谱

有效的手段。图 9.12 为 NiAlCrMo 合金的二次电子像及元素 Ni、Al 的线分析。由图 9.12 可见中间白线为线扫描的分析的位置，测定结果为在扫描线位置上的 Ni 及 Al 元素的分布，可见基体中 Ni、Al 含量高。

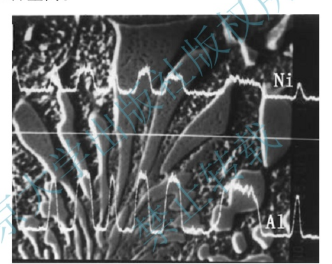


图 9.12　NiAlCrMo 合金的二次电子像和 Ni 及 Al 元素在扫描线位置上的分布

3. 面分析

电子束在样品表面作光栅扫描时，把 X 射线谱仪(波谱仪或能谱仪)固定在接收某一元素特征 X 射线信号的位置上，用接收到的 X 射线信号调制成像，即可以在荧光屏上得到该元素的面分布图像。实际上这也是扫描电子显微镜内用特征 X 射线调制图像的一种方法。图像中的亮区表示这种元素的含量较高，若把谱仪的位置固定在另一位置，则可获得另一种元素的浓度分布图像。

利用面分析可以准确或定性地显示与基体成分不同的第二相质点或夹杂物的形状，能够定性地显示不同的化学成分在不同的金相组织中的分布，显示出一个微区面上某元素的偏析情况。图 9.13 为 NiAlCrMo 合金的二次电子像和元素 Ni、Cr 的面分布分析结果。由图 9.13 可以看出基体中 Ni 含量高，在菊花瓣相中 Cr 含量高。

应该指出，在面分析过程中，图像中的 X 射线信号是叠加的，其总计数不应少于 10^5 个，故元素含量越少，需要采集时间越长。因此，扫描时间的长短影响着图像的衬度，所以

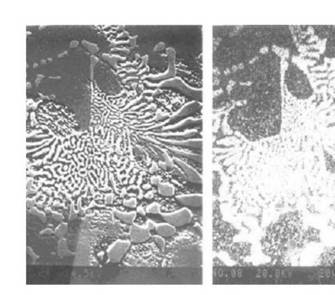



图 9.13 NiAlCrMo 合金的二次电子像和 Ni 及 Cr 元素的面分布成分分析

同一视野区域不同元素的特征 X 射线扫描图像之间的亮度对比，不能作为区分各元素的相对含量的标志。同样，线分析结果也不能直接凭借成分的浓度分布曲线比较各种元素的含量。

能谱仪的探头在接受 X 射线光子信号时，对于聚焦条件要求不严格，因此，可以方便地用来研究材料断裂面上的各种析出物或夹杂物的成分。

9.3.2 定量分析

定量分析时先测出试样中 A 元素的 X 射线强度 I'_A，再在同样条件下测定纯 A 元素的 X 射线强度 I'_{A0}，然后二者分别扣除背底和计数器时间对所测值的影响，得到相应的强度值 I_A 和 I_{A0}，把二者相比得到强度比 K_A：

$$K_A = \frac{I_A}{I_{A0}} \tag{9-1}$$

在理想情况下，K_A 就是试样中 A 元素的质量浓度 C_A，但是由于标准试样不可能做到绝对纯以及绝对平均，一般情况下，还要考虑原子序数、吸收和二次荧光的影响，因此，C_A 和 K_A 之间还存在一定的差别，故有

$$C_A = ZAFK_A \tag{9-2}$$

式中，Z 为原子序数修正项；A 为吸收修正项；F 二次荧光修正项。

定量分析计算是非常烦琐的，一般情况下对于原子序数大于 10、质量浓度大于 10% 的元素来说，修正后的浓度误差可限定在±5%之内。

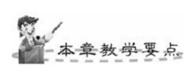
电子作微区分析时所激发的作用体积大小不过 10μm^3 左右。如果分析物质的密度为 10g/cm^3，则分析区的重量仅为 10^{-10}g。若探针仪的灵敏度为万分之一的话，则分析绝对重量可达 10^{-14}g，因此电子探针是一种微区分析仪器。



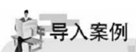
1. 观察断口形貌的同时，分析断口上粒状夹杂物的化学成分，选用什么仪器？

2. 试比较波谱仪和能谱仪在进行微区化学成分分析时的优缺点。举例说明电子探针的三种工作方式(点、线、面)在显微成分分析中的应用。

第10章
其他显微分析方法



知识要点	掌握程度	相关知识
其他显微分析方法的原理	熟悉其他显微分析方法的结构；掌握其他显微分析方法的原理。	离子探针仪、俄歇电子能谱仪、X射线光电子能谱仪、扫描隧道显微镜、原子力显微镜。
其他显微分析方法的应用	掌握其他显微分析方法的应用。	极薄表面层分析、轻元素分析、材料表面偏析观察、纳米材料形貌表征。


导入案例

扫描隧道显微镜

1981年，格尔德·宾宁及海因里希·罗雷尔在IBM位于瑞士苏黎世的苏黎世实验室发明了扫描隧道显微镜，这两位发明者因此与恩斯特·鲁斯卡分享了1986年的诺贝尔物理学奖。扫描隧道显微镜(*Scanning Tunneling Microscope*，STM)是一种利用量子理论中的隧道效应探测物质表面结构的仪器，它作为一种扫描探针显微工具，扫描隧道显微镜可以让科学家观察和定位单个原子，它具有比它的同类原子力显微镜更加高的分辨率。此外，扫描隧道显微镜在低温下(4K)可以利用探针尖端精确操纵原子，因此在纳米科技领域中，它既是重要的测量工具又是加工工具如图10.0所示。

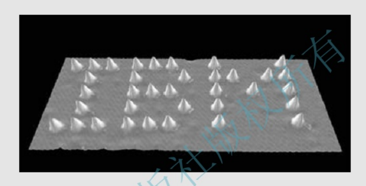


图10.0 利用STM移动氙原子排列出“IBM”图案

STM使人类第一次能够实时地观察单个原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物化性质，在表面科学、材料科学、生命科学等领域的研究中有着重大的意义和广泛的应用前景，被国际科学界公认为20世纪80年代世界十大科技成就之一。

近代分析测试方法种类繁多，本章将扼要地介绍以下几种方法：①离子探针分析仪(IMA)；②俄歇电子能谱仪(AES)；③X射线光电子能谱仪(XPS)；④扫描隧道显微镜(STM)；⑤原子力显微镜(AFM)。

10.1 离子探针

目前，离子探针和电子探针仪都是样品的微区成分分析的常用仪器。电子探针与离子探针相比，其不能满足样品薄层表面分析的要求，原因是高能电子束对样品存在穿透深度较深及侧向产生扩展。此外，电子探针对于轻元素(原子序数$Z \leqslant 11$)的分析存在困难，因为特征X射线光子能量小，使得轻元素的检测灵敏度和定量精度较差。离子探针可以对更薄表面层进行分析(小于5nm)，分析的区域更小(直径约为微米量级)，可对包括氢在内的轻元素进行分析，检测的灵敏度高。

10.1.1 离子探针的结构与原理

离子探针仪的结构如图10.1所示。其中光学分析系统由两部分组成：一部分是轰击样品的一次离子光学系统，由离子枪(如双等离子体离子源)、扇形磁铁、电磁透镜组等。

功能是形成能量相近的细小束斑的高能离子束。第二部分是作为二次离子质荷比分离、检测用的二次离子分析系统，由二次离子引出装置、质谱仪及二次离子探测器等组成。功能是最大限度地提高二次离子的利用率，对二次离子进行能量和质量分析，测量二次离子的质荷比和强度，确定固体表面所含元素的种类及其含量，同时还包括离子象观测系统。

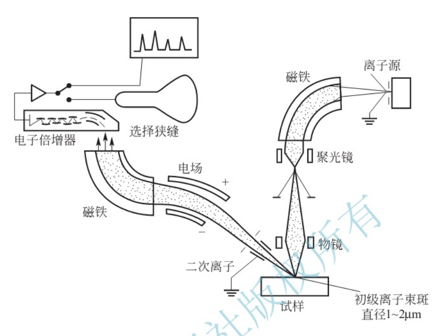


图 10.1　离子探针仪结构

离子探针仪的原理是利用离子枪将惰性气体电离形成一次离子，通过 12～20kV 加速电压加速引出，经过扇形磁铁过滤后进入电磁透镜聚焦成细小的高能初级离子束，该离子束轰击样品表面的待分析区域，使样品激发和溅射二次离子，并用质谱仪对二次离子进行元素分析。高能量的初级离子使样品待轰击区域深度小于 100Å 的表层内原子受到剧烈的搅动，转变为等离子体，但等离子体中存在多种形式的离子，温度达到 6000～15000K。

二次离子的发射过程较为复杂，影响因素较多，如一次离子的能量及其化学性质、样品的表面性质、基体效应等。样品表面发射出的二次离子在引出装置的作用下被引入质谱仪。因为二次离子的能量分散度较大(从几个电子伏特到几百个电子伏特)，因此质谱仪分析多采用双聚焦系统。二次离子首先进入扇形电场区，电荷和动能相同的离子发生相同程度的偏转。在扇形电场与扇形磁场之间的狭缝为 β 狭缝，即能量狭缝。改变狭缝的宽度，不同能量的二次离子进入磁场。在利用扇形磁场将计入磁场的二次离子按照 m/e 比进行分类，离子聚焦于 C 狭缝的成像面上。如果连续改变扇形磁场强度，那么不同质量的离子通过 C 狭缝进入探测器，进而在记录仪上绘制出元素的二次离子质谱图，如图 10.2 所示。如果采用质谱仪输出端的二次离子电流作为阴极射线管亮度调制信号，并且让示波器的扫描与一次离子束扫描同步，那么可以观察到样品表面的二次离子像。二次离子像的另一种成像方式是将样品上产生的二次离子引入由反电场法和均匀磁场组成的质谱仪，只获取特定离子，然后将其导入投影透镜组，使样品表面元素成像。

目前，大多数离子探针以氧作为初级离子。当用惰性气体(如 Ar^+)时，等离子体中的离子大多会被电子中和，但也有某些离子会逸出表面，即发生所谓“溅射过程”。二次离子逸出的几率取决于表面位垒和它们的动能。如果采用化学性质活泼的气体离子(如 O^+ 或

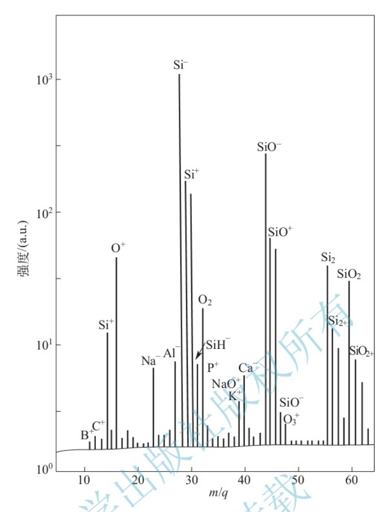


图 10.2 典型的离子探针质谱分析结果

(18.5keV 氧离子(O^-)轰击的硅半导体)

O_2^+ 等)轰击，则在溅射的同时表面化学组成会发生变化，但是由此生成的各种化合物和化合物离子，将可能使中和正离子的电子数目减少，并改变表面有效功函数的值，达到稳定的高离子产额，使含量或定量元素分析得以进行。

10.1.2 离子探针的特点及应用

离子探针具有以下主要特点。

(1) 可作同位素分析。

(2) 由于离子束在固体表面的穿透深度低于电子束，可以对几个原子层深度的极薄表层进行成分分析。同时离子束的溅射作用，可逐层剥离，获得三维成分信息。

(3) 一次离子束斑直径缩小至微米量级时，可以观察特定的二次离子扫描图像，并可以探测极微量元素(50ppm)。

(4) 高灵敏度地分析包括氢、锂在内的轻元素，这种功能是其他分析仪器不具备的。

从表 10-1 所给出的一些对比资料可以看到，离子探针的分析区域可降低到 1～2μm，直径和小于 50Å 的深度，极大地改善了表面成分分析的功能。因此，离子探针在分析深度，检测灵敏度、采样质量、可分析元素范围和分析时间等方面，优于电子探针。但是由于初级离子束聚焦困难使束斑较大，所以降低了其空间分辨率。

表 10－1　几种表面微区成分分析技术的性能对比

分析性能	电子探针	离子探针	俄歇谱仪
空间分辨率(μm)	0.5～1	1～2	0.1
分析深度(μm)	0.5～2	<0.005	<0.005
采样体积质量(g)	10^{-12}	10^{-13}	10^{-16}
可检测质量极限(g)	10^{-16}	10^{-19}	10^{-18}
可检测浓度极限($\times 10^{-6}$)	50～10000	0.01～100	10～100
可分析元素	$Z \geqslant 4$ ($Z \leqslant 11$ 时灵敏度差)	全部(对 He、Hg 等灵敏度较差)	$Z \geqslant 3$
定量精度($C>10\%$)	±1～5%		
真空度要求(Pa)	1.33×10^{-3}	1.33×10^{-6}	1.33×10^{-8}
样品的损伤程度	对非导体损伤大， 一般情况下无损伤	损伤严重，属于消耗 性分析，可进行剥层处理	损伤少
定点分析时间(s)	100	0.05	1000

由于离子探针具有以上特点，因此该分析方法已经应用于金属材料、半导体材料、有机高分子材料(薄膜材料)、陶瓷材料、复合材料等领域。

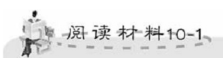
(1) 微量元素分析。例如，对于铜中微量氧可以作高精度的定量分析，利用离子探针对于半导体硅材料中微量硼元素进行研究，此外，还利用这种方法在金属材料中研究晶界偏析，进而研究添加特殊元素对于晶界性质的影响。在半导体材料和薄膜材料中，进行界面杂质等的分析。

(2) 极薄表面层分析。利用这一特性对材料表面处理覆膜、氧化膜、腐蚀面及表面污染进行分析，如对 2Cr13 钢在 300℃下生成的覆膜中铬的分析研究发现，在 300℃下保温 1h 后生成的覆膜表面的铬含量低于内部含量。利用离子探针分析表面污染物时，应该注意以下两点：表面污染物离子与基体离子和气相离子的差别。实现的方法是降低一次离子的能量和一次离子电流密度，以使溅射系数下降和正确选择二次离子的能量。此外，利用这一特性可以分析薄膜材料，特别是有机薄膜材料的分析。

(3) 面分布成分分析。对于材料表面作面成分分析，获得化学成分与化学结合信息，对于研究材料表面的微区成分分布具有重要意义。

(4) 纵向成分分析。利用一次离子束的刻蚀作用，在对样品不断剥离的同时进行成分分析，从而得到各种成分的纵向分布信息。例如离子注入工艺改善材料表面性质的研究中，利用离子探针方法可以得到注入元素的注入量及注入元素浓度的纵向分布。

(5) 三维分析。利用特定的二次离子像与一次离子束的刻蚀作用，可以观察特定元素二次离子像随着深度(时间)的变化情况，实现该元素三维分布分析。



离 子 源

离子源是使中性原子或分子电离，并从其中引出离子束流的装置。它的基本结构主要是由离子的产生和离子的引出两部分组成。离子源是各种类型的离子加速器、质谱仪、电磁同位素分离器、离子注入机、离子束刻蚀装置、离子推进器以及受控聚变装置中的中性束注入器等设备的不缺少的重要部件。

气体放电、电子束对气体原子(或分子)的碰撞，带电粒子束使工作物质溅射以及表面电离过程都能产生离子，并被引出形成离子束。根据不同的使用条件和用途，目前已研制出多种类型的离子源。使用较广泛的有弧放电离子源、PIG离子源、双等离子体离子源(图10.3)和双彭源，这些源都是以气体放电过程为基础的，因此常常被统称为弧源。高频离子源则是由气体中的高频放电来产生离子，同样有着广泛的用途。新型重离子源的出现，使重离子的电荷态显著提高，其中较为成熟的有电子回旋共振离子源(ECR)和电子束离子源(EBIS)。负离子源性能较好的有转荷型和溅射型两种，在一定条件下，基于气体放电过程的各种离子源，都能提供一定的负离子束流。

离子源是一门具有广泛应用领域的学科，在许多基础研究领域如原子物理、等离子化学、核物理等研究中，离子源都是十分重要不可缺少的设备。

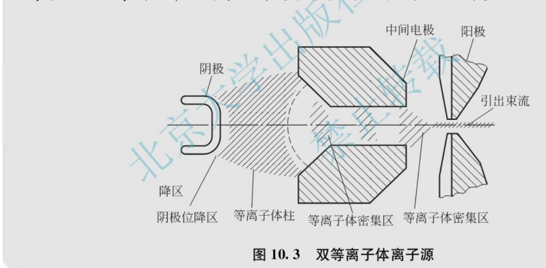


图10.3 双等离子体离子源

10.2 俄歇电子能谱仪

当高能电子束与固体样品相互作用时，原子内壳层电子被激发后，在原子的内层轨道上产生一个空位，形成了不稳定的激发态的正离子，其恢复到基态的过程中，由较外层电子向这一能级跃迁使原子释放能量的过程中，可以发射一个具有特征能量的X射线光子，也可以将这部分能量交给另外一个外层电子引起进一步的电离，从而发射一个具有特征能量的俄歇电子。检测俄歇电子的能量和强度，可以获得有关表层化学成分的定性或定量信息，这是俄歇电子能谱(*Auger Electron Microscopy*，AES)的基本分析原理。

AES具有很高的表面灵敏度，其检测极限约为10^{-3}原子单层，其采样深度为1～2nm，比光电子能谱还要浅，更适合表面元素分析，同样也可以应用于表面元素价态的研究。配合离子束剥离技术，AES还具有断面深度成分的分析能力，其深度分析的速度比光电子能谱更快，常用来进行薄膜材料的深度剖析和界面分析。此外，AES还可以用来进行微区分析，且由于电子束斑细小，具有很高的空间分辨率，可以进行线扫描分析和面分布分析。因此，AES方法在材料、机械、微电子等领域得到广泛地应用，尤其是在纳米薄膜材料领域，日益受到人们普遍的重视。

10.2.1 俄歇电子能谱仪的结构原理

1. 基本结构

俄歇电子能谱仪的基本结构如图10.4所示，它一般包括以下几个主要组成部分：真空系统、电子光学系统、电子能量分析器、样品室以及信号检测系统等。样品和电子枪被放置于10^{-7}～10^{-9}Pa的超高真空室内。

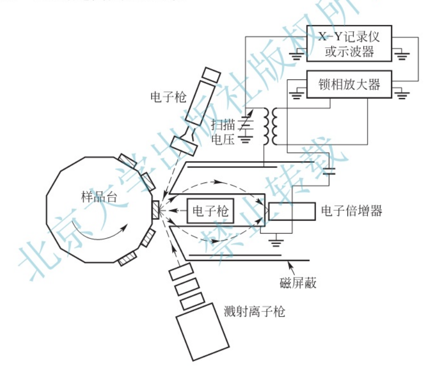


图10.4 俄歇电子能谱仪的结构

电子光学系统主要由电子激发源(电子枪)、电子束聚焦(电磁透镜)和偏转系统(偏转线圈)组成，其主要功能是为能谱仪提供所需性能参数的电子源。近年来由于电子枪技术的发展，采用高亮度的场发射电子枪代替传统的热阴极电子枪，以及用磁透镜代替静电聚焦，俄歇电子能谱仪的微区分析能力可极大地提高。

电子能量分析器是俄歇电子能谱仪的主要部分。当电子束照射固体表面时，在俄歇电子能量范围内，产生大量的二次电子和非弹性背散射电子构成很高的背景强度，所以俄歇电子的信噪比极低，检测相当困难，需要某些特殊的能量分析器和数据处理方法来加以解决。电子能量分析器的种类很多，主要有阻挡场分析器(RFA))和圆筒镜分析器(CMA)两种，目前，俄歇电子能谱仪主要采用圆筒镜分析器作为俄歇电子检测装置，其结构如图10.5所示。圆筒镜分析器的灵敏度比阻挡场分析器提高2～3数量级。

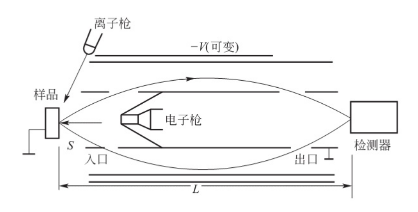


图 10.5 圆筒分析器结构

圆筒镜分析器是由两个同轴的圆筒形电极构成静电反射系统，内筒上开设环状的电子入口和出口光阑，内筒和样品接地，外筒上施加一个负的偏转电压。两个圆筒的半径分别 r_1 和 r_2，r_1 典型尺寸为 3cm 左右，而 $r_2=2r_1$。由样品上发射的具有一定能量的电子从入射位置进入两圆筒夹层，因外筒施加偏转电压，最后使电子从出口进入检测器。通常采用电子倍增管作为电子信号的检测器。如果连续地改变外筒上的偏转电压，就可以在检测器上依次地接收具有不同能量的俄歇电子，从能量分析器输出的电子经过前置放大器后进入脉冲计数器，最后由 X－Y 记录仪或荧光屏显示俄歇谱——俄歇电子数目 N 随着电子能量 E 变化的分布曲线。

2. 俄歇电子能谱仪的分辨率和灵敏度

谱仪的能量分辨率由电子能量分析器决定。通常电子能量分析器的分辨率为 $\Delta E/E<0.5\%$，E 一般为 1000～ 2000eV，所以 ΔE 约为 5～10eV。谱仪的空间分辨率与电子束的最小束斑直径有关。目前一般俄歇电子能谱仪的最小束斑直径小于 50nm。采用场发射电子枪的俄歇电子能谱仪可以在达到相同束流的情况下，使电子束斑直径更细小，达到小于 6nm。

灵敏度是俄歇电子能谱仪的主要性能指标之一。其受到信噪比的限制，由于俄歇谱存在很强的本底，它的散粒噪声限制了灵敏度，所以几种主要的表面分析仪器中，俄歇电子能谱仪的灵敏度不高，一般为 0.1%。

3. 样品制备

俄歇电子能谱仪对分析样品有特定的要求，在通常情况下只能分析固体导电样品。经过特殊处理，绝缘体固体也可以进行分析。粉体样品原则上不能进行俄歇电子能谱分析，但经过特殊制样处理后也可以进行一定的分析。由于涉及到样品在真空室中的传递和放置，待分析的样品一般都需要经过一定的预处理。主要包括样品大小、挥发性样品的处理、表面污染样品及带有微弱磁性的样品等的处理。

1）样品大小

由于在实验过程中样品必须通过传递杆，穿过超高真空隔离阀，送到样品分析室。因此，

样品的尺寸必须符合一定的大小规范，以利于真空系统的快速进样。对于块状样品和薄膜样品，其长宽最好小于 10mm，高度小于 5mm。对于体积较大的样品则必须通过适当方法制备成大小合适的样品。但在制备过程中，必须考虑处理过程可能对表面成分和化学

状态所产生的影响。由于俄歇电子能谱具有较高的空间分辨率，因此，在样品固定方便的前提下，样品面积应尽可能地小，这样可以在样品台上多固定一些样品。

2）粉末样品

对于粉体样品有两种常用的制样方法：一种是用导电胶带直接把粉体固定在样品台上；另一种是把粉体样品压成薄片，然后再固定在样品台上。前者的优点是制样方便，样品用量少，预抽到高真空的时间较短，缺点是胶带的成分可能会干扰样品的分析。此外，荷电效应也会影响到俄歇电子能谱的采集。后者的优点是可以在真空中对样品进行处理，如加热、表面反应等，其信号强度也要比胶带法高得多。缺点是样品用量太大，抽到超高真空的时间太长。并且对于绝缘体样品，荷电效应会直接影响俄歇电子能谱。目前比较有效的方法是把粉体样品或小颗粒样品直接压到金属钢或锡的基材表面。这样可以很方便地固定样品和解决样品的荷电问题。对于需要用离子束溅射的样品，建议使用锡作为基材，因为在溅射过程中金属钢经常会扩散到样品表面而影响样品的分析结果。

3）含有挥发性物质的样品

对于含有挥发性物质的样品，在样品进入真空系统前必须清除掉挥发性物质。一般可以通过对样品进行加热或用溶剂清洗等方法。如含有油性物质的样品，一般依次用正己烷、丙酮和乙醇超声清洗，然后红外烘干，才可以进入真空系统。

4）表面有污染的样品

对于表面有油等有机物污染的样品，在进入真空系统前必须用油溶性溶剂如环己烷、丙酮等清洗掉样品表面的油污，最后再用乙醇清洗掉有机溶剂，为了保证样品表面不被氧化，一般采用自然干燥。而对于一些样品，可以进行表面打磨等处理。

5）带有微弱磁性的样品

由于俄歇电子带有负电荷，在微弱的磁场作用下，也可以发生偏转，得不到正确的 AES 图谱。此外，强磁性样品进入样品室将会导致分析器头及样品架磁化的危险，因此，绝对禁止强磁性的样品进入分析室。对于弱磁性的样品，需要进行退磁处理。

6）离子束溅射技术

为了清洁被污染的固体表面和进行离子束剥离深度分析，常常利用离子束对样品表面进行溅射剥离。利用离子束可以定量地控制剥离一定厚度的表面层，并进行俄歇电子能谱分析，这样可以得到元素成分沿着深度方向的分布图。

10.2.2 俄歇电子能谱仪的应用

由于俄歇电子的能量仅与原子本身的轨道能级有关，与入射电子的能量无关，对于特定的元素及特定的俄歇跃迁过程，其俄歇电子的能量具有固定数值。因此，可以根据俄歇电子的动能定性分析样品表面物质的元素种类，且由于每个元素会有多个俄歇峰，因此定性分析的准确度很高。但是，俄歇电子能谱仪对于材料表面成分的定量分析精度比较低，基本上属于半定量的水平。一般情况下，相对精度仅为30%左右。如果正确地估算俄歇电子的有效发射深度，并足够地考虑到表面以下基底材料的背散射对俄歇电子产额的影响，那么其精度可以提高与电子探针相近水平，即约为5%。

俄歇电子能谱仪具有如下特点：

(1) 作为固体表面分析方法，其信息深度取决于俄歇电子逸出深度(电子平均自由程)，对于能量为50～2000eV范围内的俄歇电子，逸出深度为0.4～2nm，深度分辨率约为1nm，横向分辨率取决于入射电子束斑直径大小；

(2) 可以分析除氢、氦以外的各种元素；

(3) 对于轻元素C、O、N、S、P等具有较高的分析灵敏度；

(4) 可进行成分的深度剖析或薄膜及界面分析。

在材料科学研究中，俄歇电子能谱仪主要应用在以下几个方面：

(1) 材料表面偏析、表面杂质分布、晶界元素分析；

(2) 金属、半导体、复合材料等界面研究；

(3) 薄膜、多层膜生长机理的研究；

(4) 表面力学性质研究(如黏着、断裂、摩擦、磨损等)；

(5) 表面化学过程研究(如腐蚀、钝化、氧化、氢脆、晶间腐蚀等)；

(6) 集成电路掺杂的三维微区分析；

(7) 固体表面吸附、清洁度、污染物鉴定等。

1. 压力加工和热处理后的表面偏析

含Ti仅0.5%的18Cr－9Ni不锈钢热轧成0.05mm厚的薄片后，俄歇谱仪分析发现，表面Ti的浓度大大高于它的平均成分。随后，把薄片分别加热到998K和1118K，Ti的偏析又稍有增高；当温度提高到1373K时，发现表面层含Ti竟高达40%(原子百分数)左右；特别是极低能量(28eV)的Ti俄歇峰也被清楚地检测到了，这就间接地证明了在最外表层中确实含有相当多的Ti原子。进一步加热到1473K，表面含钛量下降，硫浓度增高，氧消失，而镍、磷和硅出现。

在热处理过程中，金属与气体之间的界面，由于从两侧发生元素的迁移而成分发生变化。例如，成分为60Ni－20Co－10Cr－6Ti－4Al的镍基合金，在真空热处理前后表面成分很不相同。原始表面沾染元素有S、Cl、O、C、Na等；热处理后，表面Al的浓度明显增高，而其他基体元素(Ni、Co、Cr等)的俄歇峰都很小，离子轰击剥层300Å左右后，近似成分为Al_2O_3。这表明，如果热处理时真空较差，表面铝的扩散和氧化将生成相当厚的氧化铝，可能导致它与其他金属部件焊接时发生困难。

2. 金属和合金的晶界脆断

钢在550℃左右回火时的脆性、难熔金属的晶界脆断、镍基合金的硫脆、不锈钢的脆化敏感性、结构合金的应力腐蚀和腐蚀疲劳等等，都是杂质元素在晶界偏析引起脆化的典型例子。引起晶界脆性的元素可能有S、P、Sb、As、O、Te、Si、Pb、Se、Cl、I等，在晶界附近的几个原子层内浓度竟富集到$10\sim10^4$倍。

为了研究晶界的化学成分，必须在超高真空室内利用液氮冷却的条件下，直接断裂试样，以便提供未受污染的原始晶界表面进行分析。低温晶间断裂得到的晶界表面俄歇电子能谱如图10.6所示。可以发现，在脆性状态(曲线2)，锑的浓度比平均成分高两个数量级；利用氩离子轰击剥层0.5nm以后，锑的含量下降5倍左右，说明脆性状态下它的晶界富集层仅为几个原子层的厚度。在未脆化的状态，则晶界上未检测到Sb的俄歇峰，如曲线1所示。

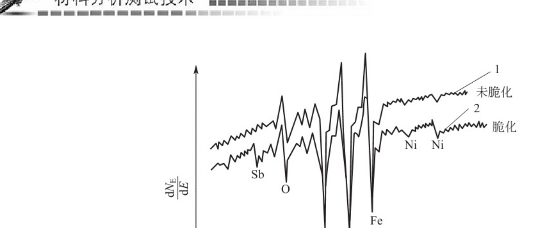


图 10.6　合金钢的俄歇电子能谱曲线

w(C)=0.39%，w(Ni)=3.5%，w(Cr)=1.6%，w(Sb)=0.06%

10.3　X 射线光电子能谱仪

X 射线光电子能谱(X - ray Photoelectron Spectroscopy，XPS)亦称为化学分析电子能谱(Electron Spectroscope for Chemical Analysis，ESCA)，是目前应用最广泛的表面分析方法之一。主要用于分析表面化学元素的组成、化学态及其分布，特别是原子的价态、表面原子的电子密度、能级结构。

10.3.1　X 射线光电子能谱仪的结构原理

XPS 的基本原理是当一束单色 X 射线照射样品时，具有一定能量的入射光子与样品原子相互作用，样品原子吸收光子的能量，使原子某一层的电子摆脱其所受的束缚，光致电离产生了光电子。这些光电子运输到表面，然后克服逸出功而发射，这就是 X 射线光电子发射的过程。利用能量分析器分析光电子的动能，将获得 X 射线光电子能谱。

根据测得的光电子动能可以确定表面存在什么元素以及该元素原子所处的化学状态，这就是 X 射线光电子谱的定性分析。根据具有某种能量的光电子的数量，便可知道某种元素在表面的含量，这就是 X 射线光电子谱的定量分析。

但是 XPS 只能获得样品表面信息。原因是，只有在样品深度极浅范围内产生的光电子，才能够能量无损地输运到表面，用来进行分析的光电子能量范围与俄歇电子能量范围大致相同。所以和俄歇谱一样，从 X 射线光电子谱得到的也是表面的信息，信息深度与俄歇谱相同。如果用离子束溅射剥蚀表面，用 X 射线光电子谱进行分析，两者交替进行，还可得到元素及其化学状态的深度分布，这就是深度剖面分析。

X 射线光电子能谱仪的基本结构包括：X 光源(激发源)、样品室、能量分析器、信息放大检测器和记录(显示)系统等，如图 10.7 所示。X 光源能量范围为 0.1～10keV，一般使用 Mg 或 Al 的 $K_{\alpha1}$ 和 $K_{\alpha2}$ 复合线，它们的 $K_{\alpha1}$ 和 $K_{\alpha2}$ 双线间隔很近，可视为一条线。Mg

的 K_{α} 线能量为 1253.6eV，线宽(半宽度)为 0.7eV；Al 的 K_{α} 线能量为 1486.6eV，线宽约为 0.85eV。使用单色器可使线宽变窄去除 X 射线伴线产生的伴峰，及减弱连续 X 射线造成的连续背底，从而提高信噪比和提高分辨率；但单色器的使用显著减弱 X 射线强度，影响灵敏度。

为了保证光电子的无碰撞运动和保持样品表面的清洁状态，样品室(包括送样机构和样品台)必须处于超高真空($10^{-7}\sim10^{-9}$ Pa)中。样品经过原子级表面清洁处理后由送丝系统送入样品室，置于能精确调节位置的样品台上。X 射线不容易偏转和聚焦，只能利用光阑缩小其光斑尺寸。

能量分析器用于测定样品发射的光子能量分布，如图 10.8 所示。X 射线光电子能谱仪常用半球形静电式偏转型能量分析器，它由内外两个同心半圆球构成，进入分析器各入口的电子，在电场作用下发生偏转，沿着圆形轨道运动。当控制电压一定时，电子运动轨道半径取决于电子能量。具有某种能量的各个电子以相同半径运动并在出口处的探测器上聚焦，而具有其他能量的电子则不能聚焦在探测器上。连续改变扫面电压，则可以依次使不同能量的电子在探测器上聚焦，从而得到光电子能量分布。经过能量(或动量)分析的光电子被探测器(常用通道式电子倍增器)接收并经过放大后以脉冲信号的方式进入数据采集和处理系统。

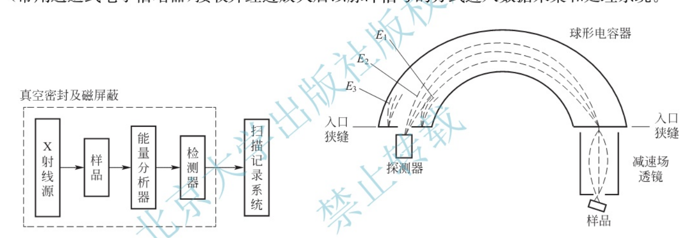


图 10.7 X 射线光电子能谱仪构成

图 10.8 半球偏转型能量分析器

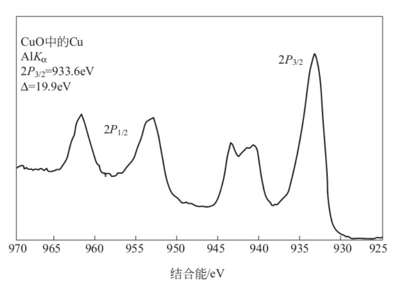
10.3.2 X 射线光电子能谱仪的应用

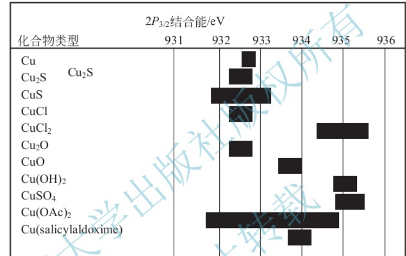
X 射线光电子能谱仪、俄歇谱仪和二次离子谱仪是三种最重要的表面成分分析仪器。X 射线光电子能谱仪的主要特点是可以获得丰富的化学信息，三者相比，它对样品的损伤是最轻微的，定量也是最好的。它的缺点是由于 X 射线不易聚焦，因而照射面积大，不适于微区分析。不过近年来这方面已取得一定进展，分析者已可用约 100μm 直径的小面积进行分析。X 射线光电子能谱仪的检测极限与俄歇谱仪相似，这一性能不如二次离子谱仪。

1. 标识谱图

1) 根据内层能级电子结合能标识谱图

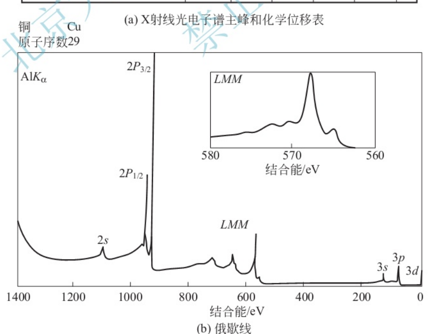
原子(或分子)相互结合成固体后，外层电子轨道相互重叠形成能带，但内层电子能级基本保持原子的状态。XPS 定性分析的依据是在分子或固体中原子的内层电子能级仍基本保持原子的特性，因此可以利用每个元素的特征电子结合能来标识元素。当原子的化学环境变化时，可以引起内层电子结合能的位移。图 10.9(a)和图 10.9(b)就是 Cu 的标准谱图。对照实测谱图与标准谱图，不难确定表面存在的元素及其化学状态。





化合物类型	2P3/2结合能/eV（931–936）
Cu	
Cu2S	
CuS	
CuCl	
CuCl2	
Cu2O	
CuO	
Cu(OH)2	
CuSO4	
Cu(OAc)2	
Cu(salicylaldoxime)	

(a) X射线光电子谱主峰和化学位移表



(b) 俄歇线

图 10.9　Cu 的标准谱

2）根据自旋-轨道耦合双线间距和强度比标识谱图

定性分析所利用的谱峰，当然应该是元素的主峰（也就是该元素最强、最尖锐的峰）。有时会遇到含量少的某元素主峰与含量多的另一元素的非主峰相重叠的情况，造成识谱的

困难。这时可利用“自旋-轨道耦合双线”，也即不仅看一个峰，还看与其 n、l 相同但 j 不同的另一峰，这两峰之间的距离及其强度比是与元素有关的，并且对于同一元素，两峰的化学位移又是非常一致的，所以可根据两个峰(双线)的情况来识别谱图。

3）根据俄歇化学位移标识谱图

有些金属元素的化合物，其 XPS 内层电子的结合能化学位移很小，例如 Cu 与 CuO 的化学位移仅为 0.4eV，Ag 与 Ag_2SO_4 的 ΔE=0.1eV，In 与 In_2O_3 的 ΔE=0.0eV 等。所以，根据 XPS 谱线的结合能位移很难判定这些元素的化学状态。但是，对这些化合物来说，X 射线激发的俄歇电子谱线往往有相当大的化学位移，且峰形较尖锐，强度也往往接近于光电子主峰的强度，因此可以用俄歇谱线的化学位移(如表 10－2)来鉴定这些化合物中元素的化学状态。

4）根据二维化学状态图标识谱图

用 XPS 作绝缘体分析时，样品的荷电效应比较难办，它不仅影响光电子峰的位置，而且不均匀电荷还会使谱峰加宽，给化学状态的鉴定带来困难。采用俄歇参数法可以避开样品表面荷电效应的影响。所谓俄歇参数就是一个元素的俄歇电子动能与光电子动能之差。因为俄歇谱线的化学位移和光电子谱线的化学位移有差别，所以元素不同，化合物的俄歇参数是不同的，可用作化学状态的鉴定。

俄歇参数法的进一步发展是做出二维化学状态图，就是把同一元素的不同化学状态的光电子结合能(横坐标)与它的俄歇电子动能(纵坐标)作图，得到一种既能反映光电子化学位移，又能反映俄歇电子化学位移的二维化学状态图。这种方法对鉴定化学状态更有用。表 10－2 给出了某些化合物的光电子主峰和最强俄歇电子峰的化学位移。

表 10－2 某些化合物的光电子主峰和最强俄歇电子峰的化学位移

样品	化学位移 ΔE(eV)	
	XPS	Auger
MgO	+1.7	+5.5
Al_2O_3	+2.6	+6.7
Cu_2O	+0.4	+1.9
ZnO	+0.6	+4.7
Ga_2O_3	+1.8	+5.6
GeO_2	+3.0	+7.2
As_2O_3	+4.1	+6.8
Na_2SeO_3	+2.6	+5.5
Ag_2SO_4	+0.1	+4.0
CdO	+0.2	+3.7
In_2O_3	0.0	+3.7
Na_2SnO_3	+1.7	+5.7
Sb_2O_3	+1.8	+4.5
Na_2TeO_4	+3.4	+6.0

2. X射线光电子能谱的应用

XPS分析主要是鉴定物质的元素组成(除H、He外)及其化学状态。在一定条件下，它还可以进行功能团和混合物的定性和定量分析。由于各种元素的原子结构不同，原子内层能级上电子的结合能是元素特性的反映，具有标识性可以作为元素分析的“指纹”，而化学位移是XPS用作结构分析的基础，以此可标识XPS谱图。

元素及其化学态的定性分析。定性分析即以实测光电子谱图与标准谱图相对照，根据元素特征峰位置确定样品中存在哪些元素及这些元素存在于何种化合物中。标准谱图载于相关手册中，常用Perkin-Elmer公司的(X射线光电子谱手册)，谱图中有光电子谱峰与俄歇谱峰位置并附有化学位移数据。定性分析原则上可以鉴定除氢、氦以外的所有元素，定性分析时首先对样品进行全扫描(整体X射线光电子能力范围扫描)，以鉴定样品中存在的元素，然后再对所选择的谱峰进行窄扫描，以确定化学状态。在XPS谱图里，C_{1s}、O_{1s}、C(KLL)、O(KLL)的谱线通常比较明显，应该首先鉴别出来，并鉴别其伴线。然后由强到弱逐步确定测得的光电子谱峰，最后用“自旋-轨道耦合双线”核对所得结论。图10.10为已标志的$(C_3H_7)NS_2PF_2$的X射线光电子谱图。由图10.10可知，除氢以外，其他元素的谱峰均清晰可见。图中氧峰可能是杂质峰，或说明该化合物已部分氧化。

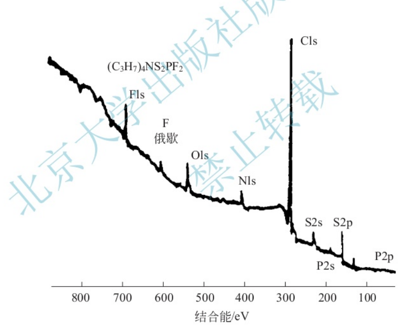


图10.10　$(C_3H_7)NS_2PF_2$的X射线光电子谱图

X射线光电子能谱的定量分析是指根据光电子谱峰的强度，确定样品表面元素的相对含量。光电子谱峰强度可以是峰的面积，也可以是峰的高度，一般峰的面积作为强度更为精确。XPS的定量分析方法包括：理论模型法、灵敏度因子法、标样法等，主要采用灵敏度因子法，因为其测量结果的准确性比俄歇能谱相对灵敏度因子法定量分析效果好，一般误差可以不超过20%。由于实际问题的复杂性(如样品表面的污染、谱仪结构、操作条件的不同等)，理论模型法的实际应用及其准确性受到限制。由于在一定条件下谱峰强度与其含量成正比，因而可以采用标样法(与标准样品谱峰相比较的方法)进行定量分析，精确度可达1～2%，但是标样法制备困难费时，其应用有一定的局限性。

10.4 扫描隧道显微镜(STM)

扫描隧道显微镜(STM)与 SEM、TEM 相比，STM 具有结构简单、分辨率高等特点，可以在真空、大气或液体环境下，进行原位动态观察样品表面的原子组态，并可以直接用于观察样品表面发生的物理或化学反应的动态过程及反应中原子的迁移过程等。

10.4.1 扫描隧道显微镜(STM)的基本原理

扫描隧道显微镜(STM)主要用于研究物体的表面，STM 不采用任何光学或电子透镜成像，工作原理为量子隧道效应，如图 10.11 所示。STM 工作时，将金属针尖(通常是金属钨制作的针尖)和样品表面作为两个电极，当样品与针尖的距离非常近时(小于 1nm)，此时针尖和样品之间的电子云相互重叠，当在它们之间施加一偏压时，电子由于量子隧道效应而穿过两个电极之间的绝缘层，从一个电极流向另一个电极，形成隧道电流。其中金属针尖安置在三个相互垂直的压电陶瓷(Px、Py、Pz)架上，当在压电陶瓷器件上施加一定电压时，由于压电陶瓷器件产生变形，便驱动针尖在样品表面实现三维扫描；控制器用来控制 STM 偏压、压电陶瓷扫描电压、隧道电流设定数值。隧道电流(I)对电极间距(s)非常敏感，间距改变一个原子的直径大小，隧道电流将会变化 1000 倍。

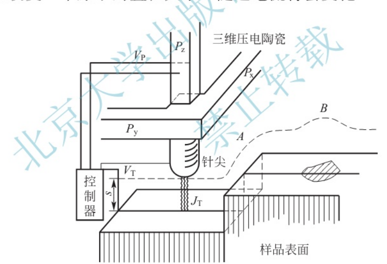
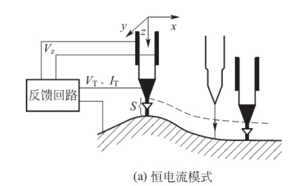


图 10.11 STM 的工作原理

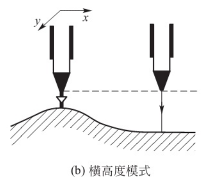
10.4.2 扫描隧道显微镜(STM)的工作模式

根据扫描过程中针尖与样品间相对运动的不同，可将 STM 的工作原理分为恒电流模式(图 10.12(a))和恒高度模式(图 10.12(b))。若控制样品与针尖间的距离不变，如图 10.12(a)所示，则当针尖在样品表面扫描时，由于样品表面高低起伏，势必引起隧道电流变化，此时通过一定的电子反馈系统，驱动针尖随样品高低变化而作升降运动，以确保针尖与样品间的距离保持不变，此时针尖在样品表面扫描时的运动轨迹(如图 10.12(a)中虚线所示)，直接反映了样品表面态密度的分布，而在一定条件下，样品的表面态密度与样品表面的高低起伏程度有关，此即恒电流模式。

若控制针尖在样品表面某一水平面上扫描，针尖的运动轨迹如图 10.12(b)所示，则



(a) 恒电流模式



(b) 横高度模式

图 10.12　STM 扫描模式示意图

随着样品表面高低起伏，隧道电流不断变化，通过记录隧道电流的变化，可得到样品表面的形貌图，此即横高度模式。

恒电流模式是目前 STM 仪器设计时常用的工作模式，适合于观察表面起伏较大的样品；横高度模式适合于观察表面起伏较小的样品，一般不能用与观察表面起伏大于 1nm 的样品。但是，横高度模式下，STM 可进行快速扫描，而且能有效地减少噪音和热漂移对隧道电流信号的干扰，从而获得更高分辨图像。

10.4.3　扫描隧道显微镜(STM)的特点

STM 的特点是其分辨本领达原子级，纵向分辨本领为千分之几纳米，在真空中的横向分辨本领一般可达 0.6～1.2nm，当点极间距仅为一个原子粒径时，可达 0.2nm；在常压空气中工作时，其分辨本领有所下降；可以实时地获得空间中样品表面的三维图像；可以获得单原子层表面的局部结构，而不是体相的平均性质；在真空、大气、常温、常压、低温等不同的条件下均能工作；样品可浸于水、电解质溶液、液氦等中观察，无需特殊设备；可研究样品表面的电子结构；对样品进行无损测量。

STM 的弱点是探针扫描速度有限，测量效率较其他显微技术低；不能做到像电子显微镜那样的大范围连续变焦；定位和寻找特征结构比较困难；扫描隧道显微镜对样品表面的粗糙度有较高的要求，如果被测样品表面的起伏超出了扫描器的伸缩范围，就会导致系统失常甚至损坏探针；由于系统是通过检测探针对样品进行扫描时的运动轨迹来推知其表面形貌，因此，探针的几何宽度、曲率半径及各向异性都会引起成像的失真。图 10.13 给出 CO 在 Pt(111)面吸附后表面重构的 STM 像。

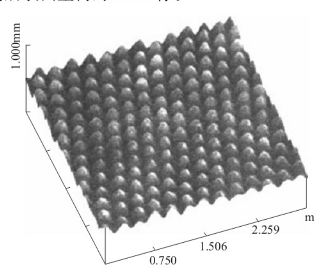
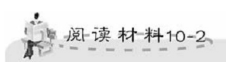


图 10.13　CO 在 Pt(111)面上吸附后重构 STM 像



隧道效应

1957年，索尼公司的江崎玲於奈(Leo Esaki，1940—)在改良高频晶体管2T7的过程中发现，当增加PN结两端的电压时电流反而减少，江崎玲於奈将这种反常的负电阻现象解释为隧道效应(图10.14)。此后，江崎利用这一效应制成了隧道二极管(也称江崎二极管)。1960年，美裔挪威籍科学家加埃沃(Ivan Giaever，1929—)通过实验证明了在超导体隧道结中存在单电子隧道效应。在此之前，1956年出现的“库珀对”及BCS理论被公认为是对超导现象的完美解释，单电子隧道效应无疑是对超导理论的一个重要补充。1962年，年仅20岁的英国剑桥大学实验物理学研究生约瑟夫森(Brian David Josephson，1940—)预言，当两个超导体之间设置一个绝缘薄层构成SIS(Superconductor－Insulator－Superconductor)时，电子可以穿过绝缘体从一个超导体到达另一个超导体。约瑟夫森的预言不久之后被P.W.安德森和J.M.罗厄耳的实验观测所证实——电子对通过两块超导金属间的薄绝缘层(厚度约为10埃)时发生了隧道效应，于是称之为“约瑟夫森效应”。宏观量子隧道效应确立了微电子器件进一步微型化的极限，当微电子器件进一步微型化时必须要考虑上述的量子效应。例如，在制造半导体集成电路时，当电路的尺寸接近电子波长时，电子就通过隧道效应而穿透绝缘层，使器件无法正常工作。因此，宏观量子隧道效应已成为微电子学、光电子学中的重要理论。

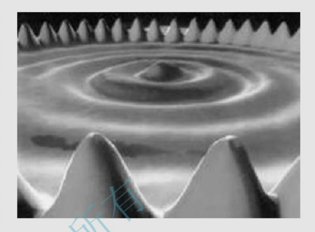


图10.14 隧道效应

10.5 原子力显微镜(AFM)

由于扫描隧道显微镜不能测量绝缘体表面的形貌，IBM公司的Binnig与史丹佛大学的Quate于1985年所发明了原子力显微镜，它不但可以测量绝缘体表面形貌，达到接近原子分辨能力，还可以测量表面原子间的力，测量表面的弹性、塑性、硬度、黏着力、摩擦力等性质。

原子力显微镜与扫描隧道显微镜最大的差别是利用原子之间的范德华力作用来呈现样品的表面特性，而不是利用电子隧道效应。假设两个原子中，一个是在悬臂的探针尖端，另一个是在样品的表面，它们之间的作用力会随距离的改变而变化，其作用力与距离的关系如图10.15所示，当原子与原子间很接近时，彼此电子云斥力的作用大于原子核与电子云之间的吸引力作用，所以整个合力表现为斥力的作用，反之若两原子分开有一定距离时，其电子云斥力的作用小于彼此原子核与电子云之间的吸引力作用，故整个合力表现为引力的作用。

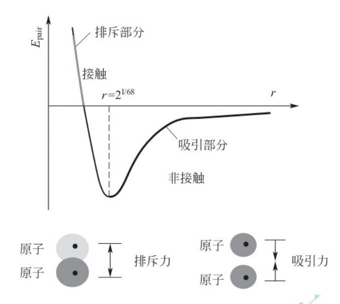


图 10.15　原子与原子之间的交互作用力及能量随彼此之间的距离变化曲线

在原子力显微镜的系统中，是利用微小探针与待测物之间交互作用力，来呈现待测物的表面之物理特性。所以在原子力显微镜中也利用斥力与吸引力的方式发展出两种操作模式：①利用原子斥力的变化而产生表面轮廓为接触式原子力显微镜(contact AFM)，探针与试样的距离约几个 Å；②利用原子吸引力的变化而产生表面轮廓为非接触式原子力显微镜(non - contact AFM)，探针与试样的距离约数十个 Å 到数百个 Å。

在原子力显微镜的系统中，可分成三个部分：力检测部分、位置检测部分、反馈系统。如图 10.16 所示。原子力显微镜便是结合以上三个部分来将样品的表面特性呈现出来的：在原子力显微镜的系统中，使用微小悬臂来感测针尖与样品之间的交互作用，这作用力会使微小悬臂摆动，再利用激光将光照射在微小悬臂的末端，当摆动形成时，会使反射光的位置改变而造成偏移量。此时激光检测器会记录此偏移量，也会把此时的信号给反馈系统，以利于系统做适当的调整，最后再将样品的表面特性以影像的方式给呈现出来。

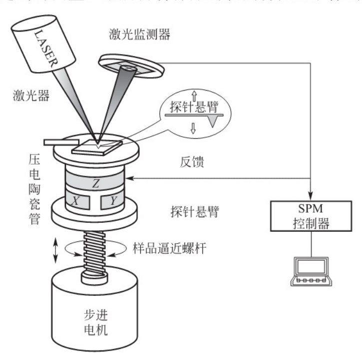


图 10.16　原子力显微镜系统结构

假如原子力显微镜针尖是硬度很高的材料(如金刚石)，现要测量 AFM 样品的弹性或塑性变形随力的变化。在针尖与样品距离达到最小距离时，再进一步靠近，如果样品是理想的弹性材料，则当针尖进入样品的深度增加时，排斥力也增加。但是当样品退回，针尖进入样品的深度从大变小时，力应按原曲线变小直至变到零，这是理想弹性材料的弹性变形。对于另一个极端，在针尖进入样品一定深度后，当样品稍微回撤时，力即降至零，这是理想的塑性材料。由此可测量材料的弹性、塑性、硬度等性质，即 AFM 可用作纳米量级的“压痕器”，即纳米压痕仪(nanoindentor)。

图 10.17 所示为非接触模式原子力显微镜对微小水滴在不锈钢 SUS304 上的形貌进行测试的结果图。通过六个方向分别测试了微小水滴，从而得出微小水滴的形状，并且得出微小水滴在金属表面的高度。

图 10.18 为 ZrN 薄膜的 AFM 三维立体形貌图，从图中可以看出，薄膜表面突起尺寸较大，尺寸范围在 100～200nm 之间，存在突起尺寸的凹坑，表面粗糙度较大，其平均表面粗糙度达到 12.755nm。

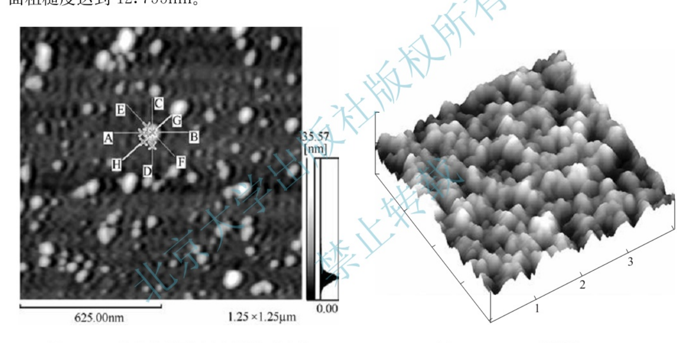
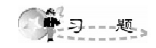


图 10.17　非接触式原子力显微镜观察的水滴在 SUS304 钢表面上的形貌

图 10.18　ZrN 薄膜的 AFM 三维立体形貌图



1. 分析比较电子探针、离子探针和俄歇电子能谱仪的分辨率、分析样品表层深度和分析精度。说明它们各自适用于分析哪类样品。

2. 离子探针鉴别被测元素种类的原理?

3. 俄歇电子能谱仪的工作原理? 举例说明俄歇谱仪适用于分析什么样品。

4. 分析 X 射线光电子能谱仪的工作原理，举例说明其用途。

5. 扫描隧道显微镜与原子力显微镜主要功能是什么? 它们的分辨率有何特点? 适用分析哪些样品?

参 考 文 献

[1] 左演声. 材料现代分析方法 [M]. 北京：北京工业大学出版社，2003.

[2] 周玉. 材料分析测试技术 [M]. 2 版. 哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2007.

[3] 常铁军. 材料近代分析测试方法 [M]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，1999.

[4] 王培铭. 材料分析方法 [M]. 北京：科学出版社，2005.

[5] 周玉. 材料分析方法 [M]. 2 版. 北京：机械工业出版社，2010.

[6] 王富耻. 材料现代分析测试方法 [M]. 北京：北京理工大学出版社，2006.

[7] 徐祖耀. 中国材料工程大典 [M]. 北京：化学工业出版社，2005.

